

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3262174号
(P3262174)

(45) 発行日 平成14年3月4日(2002.3.4)

(24) 登録日 平成13年12月21日(2001.12.21)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | |
|---------------------------|------|---------------|---|
| H 0 1 L 31/04 | | C 2 5 B 11/00 | |
| C 2 5 B 11/00 | | G 0 9 F 9/33 | A |
| G 0 9 F 9/33 | | H 0 1 L 33/00 | E |
| H 0 1 L 31/108 | | 31/04 | H |
| 33/00 | | 31/10 | C |
| 請求項の数30(全 24 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願平10-517366

(86) (22) 出願日 平成8年10月9日(1996.10.9)

(86) 国際出願番号 P C T / J P 9 6 / 0 2 9 4 8

(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 1 5 9 8 3

(87) 国際公開日 平成10年4月16日(1998.4.16)

審査請求日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(73) 特許権者 999999999

中田 仗祐

京都府城陽市久世上大谷 112番地の17

(72) 発明者 中田 仗祐

京都府城陽市久世上大谷 112番地の17

(74) 代理人 999999999

弁理士 岡村 俊雄

審査官 濱田 聖司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型半導体又はn型半導体の球状結晶と、この球状結晶の表面又は表面近傍部に組み込まれ球状結晶と協働して光起電力を発生する光起電力発生部と、この光起電力発生部の両側にかつ球状結晶の表面に相互に離隔させて設けられた少なくとも1対の電極とを有する独立の粒状に構成された球状半導体素子を備えた半導体デバイス。

【請求項2】 一方の極性の電極と他方の極性の電極とが、球状結晶の中心を挟んで少なくとも部分的に相対向するように配置されたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の半導体デバイス。

【請求項3】 前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層と、その拡散層と半導体結晶との間のpn接合とを有することを特徴とする請求の範

囲第2項に記載の半導体デバイス。

【請求項4】 前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面の一部に形成された絶縁被膜と、この絶縁被膜の表面に形成された一方の極性の電極を兼ねる金属被膜とを含むMIS構造を有することを特徴とする請求の範囲第2項に記載の半導体デバイス。

【請求項5】 前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面の一部に形成され一方の極性の電極を兼ねる金属被膜とを含むショットキー障壁構造を有することを特徴とする請求の範囲第2項に記載の半導体デバイス。

【請求項6】 前記球状半導体素子が、前記光起電力発生部が受光して発生する光起電力により、前記電極と電解液間において前記化学反応を引き起こす半導体光触媒であることを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

BEST AVAILABLE COPY

【請求項7】多数の前記球状半導体素子を備え、電解液中で球状半導体素子の光起電力発生部で発生する光起電力を介して複数個ずつの球状半導体素子が電氣的に直列接続された状態で使用されることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の半導体デバイス。

【請求項8】前記球状結晶の表面の電極以外の部分に光透過性の反射防止機能のある絶縁被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の半導体デバイス。

【請求項9】前記絶縁被膜の表面に一方の極性の電極に接続された光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の半導体デバイス。

【請求項10】一方の極性の電極の表面と前記絶縁被膜の表面の一部又は全部を覆う光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の電極被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の半導体デバイス。

【請求項11】一方の極性の電極は、前記拡散層の表面に形成され拡散層に対してヘテロ接合を形成する光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の電極被膜で構成されたことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の半導体デバイス。

【請求項12】前記球状結晶は、Si又はSiGeの半導体、GaAsやInP等のIII-V族化合物半導体、またはCuInSe₂等のカルコパイライト系半導体で構成されたことを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

【請求項13】1つの前記球状半導体素子を収容する収容穴を有する透明なケースと、その収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有することを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

【請求項14】複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイを収容する収容穴を有する透明なケースと、このケースの収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有することを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

【請求項15】前記ケースには複数の収容穴が平行に形成され、各収容穴に半導体素子アレイが装着され、各収容穴の両端部分に1対の外部電極が設けられたことを特徴とする請求の範囲第14項に記載の半導体デバイス。

【請求項16】複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極と、半導体素子アレイの外側を覆う透明なケース部材とを有することを

特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

【請求項17】前記半導体素子アレイが複数列平行に設けられ、これら複数の半導体素子アレイが透明なシート状の前記ケース部材内に埋設状に収容され、複数の半導体素子アレイに対応する複数対の電極が設けられたことを特徴とする請求の範囲第16項に記載の半導体デバイス。

【請求項18】p型半導体又はn型半導体の球状結晶と、この球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層及びpn接合と、このpn接合の両側にかつ球状結晶の表面に相互に離隔させて設けられた少なくとも1対の電極とを有する独立の粒状に構成された球状半導体素子を備えた半導体デバイス。

【請求項19】前記球状結晶の表面のうち電極以外の部分に光透過性の絶縁被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第18項に記載の半導体デバイス。

【請求項20】一方の極性の電極と他方の極性の電極とが、球状結晶の中心を挟んで少なくとも部分的に相対向するように配置されたことを特徴とする請求の範囲第19項に記載の半導体デバイス。

【請求項21】1つの前記球状半導体素子を収容する収容穴を有する透明なケースと、その収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有することを特徴とする請求の範囲第20項に記載の半導体デバイス。

【請求項22】複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイを収容する収容穴を有する透明なケースと、このケースの収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有することを特徴とする請求の範囲第20項に記載の半導体デバイス。

【請求項23】前記ケースには複数の収容穴が平行に形成され、各収容穴に半導体素子アレイが装着され、各収容穴の両端部分に1対の外部電極が設けられたことを特徴とする請求の範囲第22項に記載の半導体デバイス。

【請求項24】複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々接続された1対の外部電極と、半導体素子アレイの外側を覆う透明なケース部材とを有することを特徴とする請求の範囲第20項に記載の半導体デバイス。

【請求項25】前記半導体素子アレイが複数列平行に設けられ、これら複数の半導体素子アレイが透明なシート状の前記ケース部材内に埋設状に収容され、複数の半導体素子アレイに対応する複数対の電極が設けられたことを特徴とする請求の範囲第24項に記載の半導体デバイス。

ス。

【請求項26】前記球状半導体素子に電圧を印加して発光させる発光機能のある装置であることを特徴とする請求の範囲第21～25項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

【請求項27】複数の前記球状半導体素子が複数行複数列のマトリックス状に配設され、これら複数の球状半導体素子が透明のパネル状のケース部材内に収容され、個々の球状半導体素子の1対の電極に夫々電圧が選択的に印加されて発光するディスプレイパネルとして機能する装置であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の半導体デバイス。

【請求項28】前記複数の球状半導体素子は、赤色光を発生可能な複数の第1球状半導体素子と、緑色光を発生可能な複数の第2球状半導体素子と、青色光を発生可能な複数の第3球状半導体素子とからなり、第1～第3球状半導体素子がマトリックスの各行方向に交互にサイクリックに配設されるとともに各列方向に交互にサイクリックに配設されたことを特徴とする特許請求の範囲第27項に記載の半導体デバイス。

【請求項29】前記第1～第3球状半導体素子における各球状結晶がn型GaAs半導体からなり、その球状結晶に形成される拡散層がp型不純物としてのZnを含むことを特徴とする特許請求の範囲第28項に記載の半導体デバイス。

【請求項30】第1球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光を赤色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成され、第2球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光を緑色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成され、第3球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外色を青色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成されたことを特徴とする特許請求の範囲第29項に記載の半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、半導体の球状結晶にpn接合等を組み込んで1対の電極を設けた粒状の球状半導体素子を有する半導体デバイスに関し、半導体光触媒、太陽電池、ディスプレイパネル又はその他種々の用途に適用し得る半導体デバイスに関するものである。

背景技術

太陽光等の光を受光して光起電力を発生し、その光起電力により電気化学反応を引き起こす半導体光触媒として、酸化チタン(TiO_2)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)等の金属酸化物半導体が実用に供されている。酸化チタンは光化学電池の電極として用いられ、水中に白金電極と酸化チタン電極とを配置し、酸化チタン電極に光を照射すると、水の電気分解が生じることも公知である。更に、金属酸化物半導体の粉末に白金等の金属を担持した光触媒、チタン板を片面に酸化チタンの薄膜を形成してなる電極についての研究も行われている。

しかし、酸化チタンの光触媒は、太陽光による水の電気分解に適用する場合に、太陽光のスペクトルのうちの約410nm以下のスペクトルしか利用できないため光電変換効率が極めて低い。水の電気分解が可能で、太陽光のスペクトルを十分利用できる半導体光触媒や半導体電極の条件としては、水の電解電圧(理論値1.23V)以上の光起電力を有すること、半導体光触媒自身が電解液中で光溶解を起こさない化学的な安定性を有すること、等が必要である。

酸化チタン等の金属酸化物半導体は、エネルギーバンドギャップが大きいので、水の電気分解が可能で、電解液中で溶解しないという長所があるが、約410nmより長い波長の光スペクトルに対して光触媒として機能しないという問題がある。それ故、太陽光を利用して光触媒作用で化学反応を行う場合、太陽光の光スペクトルのごく一部しか利用できないためエネルギー変換効率は極めて低くなってしまう。酸化チタン等の光触媒は、触媒効率を高めるために微粉末の形態で利用されるが、これは電解液中で流動しやすく、再使用の為に回収が難しいという取扱上の問題がある。酸化チタンの粉末に白金等の金属を担持させた光触媒においては、アノードサイト(酸化反応サイト)はカソードサイト(還元反応サイト)が相接近して存在するため、逆反応の可能性が大きく、実用性に欠ける。

一方、米国特許第4,021,323号公報には、ショットタワの上端に装備した小さなノズルからシリコンの融液を少量ずつ噴射し、ショットタワーから自由落下させてシリコンの球状結晶を製作する技術が記載されている。しかし、この技術では、ノズルからシリコンの融液に不純物が溶け込む可能性があり、また、シリコンの融液の凝固の際に体積膨張を伴うため、また、表面側から凝固が開始するため、最後に凝固する部分が球状結晶の表面に突出して突起部が形成されることから、真球状の球状結晶を製作することができない。但し、NANSのドロップチューブ式実験装置は、電磁浮遊加熱装置を備えているため、材料を浮遊状態に保持したまま溶融して自由落下させることができる。

前記米国特許公報には、シリコンの球状結晶にpn接合を形成し、これら複数の球状結晶(マイクロ光電池)に共通の金属電極膜を形成した太陽電池アレイが開示されており、また、前記同様の太陽電池アレイを電解液中に浸漬し、太陽光による光起電力で沃化水素酸や臭化水素酸の溶液の電気分解が進行するようにした光化学エネルギー変換装置が開示されている。

前記米国特許公報のシリコン太陽電池アレイでは、個々のマイクロ光電池に1対の電極が形成されておらず、複数のマイクロ光電池に共通の電極を形成するため、個々のマイクロ光電池を独立したものとして取り扱うことができない。それ故、個々の半導体光触媒としてのマイクロ光電池を電解液中に分散配置したり、設置場所を適

宜変更したり、回収して再使用したり或いは洗浄したりすることができず、半導体光触媒としての利用上の制約が極めて大きい。しかも、この米国特許公報には、電極に光触媒機能のある半導体を適用する技術、反応活性や反応選択性を考慮して選択した光触媒機能のある半導体を利用する技術については開示されていない。

前記各マイクロ光電池の表面に1対の電極を形成していないため、pn接合を有する1又は複数の球状半導体素子（受光機能又は発光機能のある球状半導体素子）を独立のセルまたはエレメントとして組み込んだ半導体デバイスを構成することができず、複数の球状半導体素子の電気的な接続形態も固定されるため、汎用性・実用性に欠ける。

従来、赤色光、緑色光、青色光を発する3種類の発光ダイオードランプを多数組み込んで構成したカラーディスプレイが実用化されているが、各発光ダイオードランプを微細な構造にすることはできないので、小型・軽量の高解像度のディスプレイに適していない。大型のディスプレイの場合でも、部品数が多く、全体としてシンプルな構造ではなく、組立コストが高価になる。一方、3色の光を発する発光ダイオード素子を集積回路技術を活用して製作可能であるが、製作コストが高価になるし、内部の集積電気回路が複雑化し不良品も発生しやすくなり、実用性に欠ける。

本発明の目的は、光起電力発生機能と1対の電極を有する粒状の球状半導体素子を備えた半導体デバイス、光電変換効率と汎用性と実用性に優れる半導体光触媒、酸化還元電極間電位を高めた半導体光触媒、酸化還元電極間電位を自由に調節できる半導体光触媒、広範囲の入射光を受光でき半導体素材の利用効率の高い太陽電池としての半導体デバイス、及び、電気的接続の自由度が高く薄い厚さの太陽電池としての半導体デバイス、種々のフォトダイオードとしての半導体デバイス等を提供することである。

本発明の他の目的は、pn接合による発光機能と1対の電極を有する粒状の球状半導体素子を備えた半導体デバイス、広範囲に光を出射でき半導体素材の利用効率の高い発光エレメントとしての半導体デバイス、電気的接続の自由度が高く薄い厚さの発光エレメントとしての半導体デバイス、及び、発光ダイオードやディスプレイパネルや種々のダイオードとしての半導体デバイス等を提供することである。

発明の開示

本発明の半導体デバイスは、p型半導体又はn型半導体の球状結晶と、この球状結晶の表面又は表面近傍部に組み込まれ球状結晶と協働して光起電力を発生する光起電力発生部と、この光起電力発生部の両側にかつ球状結晶の表面に相互に離隔させて設けられた少なくとも1対の電極とを有する独立の粒状に構成された球状半導体素子を備えたものである（第1項）。

球状半導体素子に光が照射されると、光起電力発生部で発生した光起電力が1対の電極に表れ、1対の電極間に電位差が生じる。この半導体デバイスは、1又は複数の球状半導体素子だけで構成されてもよいし、他の構成要素を含んでもよい。この半導体デバイスが電解液中に浸漬された状態では、正電極から電解液を通過して負電極へ電流が流れる。そのため、正電極では電子を吸収する酸化作用が生じ、負電極では電子を付与する還元作用が生じ、電解液に応じた電気化学反応が生じる。半導体デバイスを大気中や真空中に保持した状態で、球状半導体素子に光が照射されると1対の電極間に電位差が生じ、光エネルギーを電気エネルギーに変換するので、太陽電池やフォトダイオードに適用することができる。

球状半導体素子は1対の電極を有し独立の粒状に構成されているため、複数の球状半導体素子を並べて電気的に接続するのに有利であり、その他の構成要素に1又は複数の球状半導体素子を組み込んで半導体デバイスとする場合に、自由度が高く、汎用性に優れ、発生起電力の大きさを自由に設定できる。

一方の極性と電極と他方の極性の電極とを、球状結晶の中心を挟んで少なくとも部分的に相対向するように配置されている（第1項に従属の第2項）。このように電極を構成すると、複数の球状半導体素子を1列に並べて極性の異なる電極同士を接触させるだけで電気的に直列接続することができ、光起電力によりその接続状態を保持することができる。その直列接続の際には、光を照射した状態において外部電界を印加することにより容易に直列接続することができる。

前記光起電力発生部は、球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層及びpn接合を有する（第2項に従属の第3項）。球状結晶がp型半導体の場合はn型拡散層、球状結晶がn型半導体の場合はp型拡散層が形成される。その拡散層と球状結晶を構成する半導体結晶との境界のpn接合を介して光起電力を発生するので、起電力が高く安定性に優れ、光電変換効率の面で有利である。

前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面の一部に形成された絶縁被膜と、この絶縁被膜の表面に形成された一方の極性の電極を兼ねる金属被膜とを含むMIS構造を有する（第2項に従属の第4項）。前記MISは、Metal Insulator Semiconductorの略語であり、MIS構造自体は公知技術である。光起電力発生部の構造が簡単化し製作コスト的に有利である。

前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面の一部に形成され一方の極性の電極を兼ねる金属被膜とを含むショットキー障壁構造を有する（第2項に従属の第5項）。前記ショットキー障壁構造も公知技術であり、光起電力発生部の構造を最も簡単化することができ、製作コスト的に最も有利である。

前記球状半導体素子が、前記光起電力発生部が受光して発生する光起電力により、前記電極と電解液間におい

て電気化学反応を引き起こす半導体光触媒である（第3～5項の何れか1項に従属の第6項）。

前記電気化学反応としては水の電気分解、メタノール水溶液の電気分解、沃化水素酸溶液の電気分解、その他種々の電解液の電気分解が可能である。この場合、半導体デバイスを多数の球状半導体素子のみで構成することができる。そして、電極の材料としては、触媒機能のあるものが望ましく、反応活性と反応選択性とを基準として反応生成物との関連で選択した材料が適用される。例えば、水素生成用還元電極としては、Ni（ニッケル）、Ru（ルテニウム）、Ir（イリジウム）やこれらの酸化物が望ましいが、これらに限定されない。メタン生成用の還元電極の材料としては、Pd（パラジウム）、Rh（ロジウム）が適するがこれらに限定されない。そして、一方の極性の電極を、光触媒機能のある金属酸化物半導体で構成する場合には、電気化学反応の活性化電圧が低くて済み、エネルギー変換効率が高くなる。

本半導体デバイスは、多数の前記球状半導体素子を備え、電解液中で球状半導体素子の光起電力発生部で発生する光起電力を介して複数個ずつの球状半導体素子が電気的に直列接続された状態で使用される（第6項に従属の第7項）。この場合、半導体デバイスは、多数の球状半導体素子以外の構成要素を必要とせず、多数の粒状の球状半導体素子を半導体光触媒として使用することができる。そして、電気化学反応の種類に応じて、球状半導体素子を個々独立の状態で使用したり、 n 個（ $n=2$ 以上の任意の整数）直列接続して約 n 倍の光起電力を発生させたりすることができる。そして、この場合、多数の球状半導体素子を電解液中に分散配置したり、配置場所を適宜変更したり、回収して再使用したりすることができるため、使用上の自由度が高く、汎用性に優れる。正電極と負電極とを隔離させてあるため、逆反応を防止できるし、球状半導体素子は広い入射方向の光を受光できるから太陽光を利用する場合に有利である。また球状半導体素子は機械的強度にも優れる。

前記球状結晶の表面の電極以外の部分に光透過性の反射防止機能のある絶縁被膜を形成した（第6項に従属の第8項）。この絶縁被膜は1層の被膜でもよく、また2層の被膜でもよい。この絶縁被膜の絶縁作用により電氣的、化学的安定性を確保し、絶縁被膜の反射防止機能により、光の反射率を下げて効率を高めることができる。前記絶縁被膜の材料としては、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 MgF_2 、 SnO_2 又は Nb_2O_5 等の材料を適用することができる。但し、球状結晶の材料との関連において選択するものとする。

前記絶縁被膜の表面に一方の極性の電極に接続された光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の被膜を形成した（第8項に従属の第9項）。その被膜の光触媒機能により電気化学反応を促進することができる。前記光触媒機能のある金属酸化物半導体としては、 TiO_2 、

SrTiO_3 、 Fe_2O_3 又は $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 等を適用することができる。これらの金属酸化物半導体では、電解液と接する異相界面においてエネルギーバンドギャップが曲がり、正孔と電子とが分離して酸化反応又は還元反応を促進する。

一方の極性の電極の表面と前記絶縁被膜の表面の一部又は全部を覆う光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の電極被膜を形成した（第8項に従属の第10項）。その電極被膜の光触媒機能により電気化学反応を促進することができ、さらに酸化還元電極間電位を高めることもできる。

一方の極性の電極は、前記拡散層の表面に形成され拡散層に対してヘテロ接合を形成する光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の電極被膜で構成された（第8項に従属の第11項）。前記ヘテロ接合によりキャリアの障壁を低くするとともに、球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層が作るpn接合の光起電力作用と光触媒機能のある金属酸化物半導体とが協働して光触媒作用を高めることができる。

前記球状結晶は、Si又はSiGeの半導体、GaAsやInP等のIII-V族化合物半導体、または CuInSe_2 等のカルコパイライト系半導体で構成された（第3～5項の何れか1項に従属の第12項）。

本半導体デバイスは、1つの前記球状半導体素子を収容する収容穴を有する透明なケースと、その収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有する（第3～5項の何れか1項に従属の第13項）。この半導体デバイスはフォトダイオードに適したものであり、ケースの外側から光を照射すると、1対の外部電極に電位差が発生する。球状半導体素子が透明なケース内に収容されているため、全周360度の広い範囲の入射光を検出可能である。

本半導体デバイスは、複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイを収容する収容穴を有する透明なケースと、このケースの収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有する（第3～5項の何れか1項に従属の第14項）。この半導体デバイスは、フォトダイオードアレイや太陽電池アレイに好適なものであり、半導体素子アレイが透明なケース内に収容されているため、全周360度の広い範囲の入射光を検出可能である。そして、直列接続される球状半導体素子の数を調節することにより、光起電力の大きさを適宜調節することができる。

前記ケースには複数の収容穴が平行に形成され、各収容穴に半導体素子アレイが装着され、各収容穴の両端部分に1対の外部電極が設けられた（第14項に従属の第15

項)。この半導体デバイスは、全体的としてパネル状又はシート状であり、透明なケースの両面から入射する光を受光して電圧に変換する。しかも、複数行複数列の球状半導体素子は、入射光の入射方向が大きく変動しても確実に受光するので、太陽電池パネルに好適なものである。また、入射光の一部は球状半導体素子とケースとを透過して反対側へ出射するため、窓ガラス兼用の太陽電池パネルになる。

本半導体デバイスは、複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極と、半導体素子アレイの外側を覆う透明なケース部材とを有する(第3～5項の何れか1項に従属の第16項)。前記ケース部材はシリコン樹脂等の合成樹脂材料で構成することが望ましく、半導体素子アレイをケース部材の内部に埋設状に装着してもよい。その他、第13項の半導体デバイスと同様である。

前記半導体素子アレイが複数列平行に設けられ、これら複数の半導体素子アレイが透明なシート状の前記ケース部材内に埋設状に收容され、複数の半導体素子アレイに対応する複数対の電極が設けられた(第16項に従属の第17項)。前記ケース部材はシリコン樹脂等の合成樹脂材料で構成することが望ましく、半導体素子アレイをケース部材の内部に埋設状に装着したため、光の入射効率が高まる。その他、第15項の半導体デバイスと同様である。

本半導体デバイスは、p型半導体又はn型半導体の球状結晶と、この球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層及びpn接合と、このpn接合の両側にかつ球状結晶の表面に相互に離隔させて設けられた少なくとも1対の電極とを有する独立の粒状に構成された球状半導体素子を備えている(第18項)。この半導体デバイスにおいて、球状半導体素子の1対の電極に電圧を印加すると、球状結晶の半導体の種類と、半導体に含む不純物の種類とに応じてpn接合において発光する。尚、この発光の原理は公知の発光ダイオードの原理と同様であり、発光機構の構成は公知の発光ダイオードのものと同様である。

それ故、この半導体デバイスは、発光エレメントとして好適なものであるが、その他整流ダイオード等の種々のダイオード等にも適用できる。半導体の種類、不純物元素の種類、pn接合の種類等(つまり、球状半導体素子の構造)は、公知の発光ダイオードに関する技術に基づいて、目的とする発光機能やその他の機能に応じて適宜設定するものとする。この半導体デバイスは、1又は複数の球状半導体素子だけで構成されてもよいし、他の構成要素を含んでもよい。発光エレメントとして適用する場合、球状半導体素子の内部で発光するため、光出射方向が限定されず、全方向へ出射することになる。球状半導体素子は1対の電極を有し独立の粒状に構成されてい

るため、個々の球状半導体素子に個別に通電線を接続するのに有利であり、その他の構成要素に1又は複数の球状半導体素子を組み込んだ半導体デバイスとする場合に、自由度が高く、汎用性に優れ、発光能力等を自由に設定できる。

前記球状結晶の表面のうち電極以外の部分に光透過性の絶縁被膜を形成してある(18項に従属の第19項)。前記絶縁被膜は、1層の被膜でもよく、2層の被膜でもよい。この絶縁被膜の絶縁作用により電氣的、化学的安定性を確保できる。ここで、一方の極性の電極と他方の極性の電極とが、球状結晶の中心を挟んで少なくとも部分的に相対向するように配置されている(第19項に従属の第20項)。このように電極を構成すると、複数の球状半導体素子を1列に並べて極性の異なる電極同士を接触させるだけで電氣的に直列接続することができる。

本半導体デバイスは、1つの前記球状半導体素子を收容する收容穴を有する透明なケースと、その收容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有する(第20項に従属の第21項)。この半導体デバイスは、整流ダイオードや可変容量ダイオード等に好適なものであり、1対の外部電極を介して球状半導体素子の1対の電極に電圧を印加することができる。

本半導体デバイスは、複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイを收容する收容穴を有する透明なケースと、このケースの收容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有する(第20項に従属の第22項)。1対の外部電極に電圧を印加すると、半導体素子アレイの複数の球状半導体素子が発光するため、この半導体デバイスは、発光ダイオードアレイとして好適なものである。半導体素子アレイが透明なケース内に收容されているため、全周360度の広い範囲へ光を出射する。そして、直列接続される球状半導体素子の数を調節することにより、発光能力を適宜調節することができる。

前記ケースには複数の收容穴が平行に形成され、各收容穴に半導体素子アレイが装着され、各收容穴の両端部分に1対の外部電極が設けられている(第22項に従属の第23項)。この半導体デバイスは、全体としてパネル状又はシート状であり、透明なケースの両面から光を出射するが、片面に反射被膜を形成し、他面側へのみ光を出射させることもできる。複数行複数列の球状半導体素子から発光させると、面発光状態となるため、面発光デバイスとして好適である。

本半導体デバイスは、複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレ

いと、この半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々接続された1対の外部電極と、半導体素子アレイの外側を覆う透明なケース部材とを有する（第20項に従属の第24項）。前記ケース部材はシリコン樹脂等の合成樹脂材料で構成することが望ましく、半導体素子アレイをケース部材の内部に埋設状に装着してもよい。その他、第22項の半導体デバイスと同様である。

前記半導体素子アレイが複数行設けられ、これら複数の半導体素子アレイが透明なシート状の前記ケース部材内に埋設状に收容され、複数の半導体素子アレイに対応する複数対の電極が設けられた（第24項に従属の第25項）。前記ケース部材はシリコン樹脂等の合成樹脂材料で構成することが望ましく、半導体素子アレイをケース部材の内部に埋設状に装着したため、光の出射効率が高まる。その他、第23項の半導体デバイスと同様である。

本半導体デバイスは、前記球状半導体素子に電圧を印加して発光させる発光機能のある装置である（第21～25項の何れか1項に従属の第26項）。

本半導体デバイスでは、複数の前記球状半導体素子が複数行複数列のマトリックス状に配設され、これら複数の球状半導体素子が透明なパネル状のケース部材内に收容され、個々の球状半導体素子の1対の電極に夫々電圧が選択的に印加されて発光するディスプレイパネルとして機能する装置である（第18項に従属の第27項）。この半導体デバイスは、全体としてパネル状であり、透明なケースの両面から光を出射するが、片面に反射被膜を形成し、他面側へのみ光を出射させることもできる。大型のディスプレイパネルの場合には、球状半導体素子の直径は数mmの大きさでもよいが、CRTディスプレイや液晶ディスプレイ位の大きさの小型のディスプレイパネルの場合には、球状半導体素子の直径は200～300 μ m位の大きさとする。尚、各球状半導体素子から出射する光が隣接する球状半導体素子の方へ漏洩しないように、球状半導体素子間を光学的に遮断する微細な仕切り壁を形成することが望ましい。

ここで、単色のディスプレイパネルの場合には、1種類の球状半導体素子を適用する。カラーのディスプレイパネルの場合には、赤、緑、青の3色の光の合成によりフルカラーの光を発生させる必要があるので、前記複数の球状半導体素子は、赤色光を発生可能な複数の第1球状半導体素子と、緑色光を発生可能な複数の第2球状半導体素子と、青色光を発生可能な複数の第3球状半導体素子とからなり、第1～第3球状半導体素子がマトリックスの各行方向に交互にサイクリックに配設されるとともに各列方向に交互にサイクリックに配設されている（第27項に従属の第28項）。

前記第1～第3球状半導体素子における各球状結晶がn型GaAs半導体からなり、その球状結晶に形成される拡散層がp型不純物としてのZnを含む（第28項に従属の第

29項）。そして、第1球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光を赤色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成され、第2球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光を緑色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成され、第3球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光と青色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成されている（第29項に従属の第30項）。こうして、第1～第3球状半導体素子を、蛍光体を含む被膜以外は同じ構造に構成することができ、同じ駆動電圧で駆動することができる。

図面の簡単な説明

図1～図17は本発明の実施形態1を示す図であり、図1は半導体の球状結晶の断面図であり、図2は球状結晶を被膜で覆った状態の断面図であり、図3は球状結晶を被膜で覆い樹脂膜でマスクした状態の断面図であり、図4はマスク後にエッチング処理した状態の断面図であり、図5はp型拡散層を形成した球状結晶の断面図であり、図6は球状結晶の表面に被膜を形成した状態の断面図であり、図7は感光性樹脂膜でマスクし開溝を形成した状態の断面図であり、図8は半導体光触媒の断面図であり、図9は半導体球状結晶製造装置の構成図であり、図10の（a）の融解直後の融液の温度分布図、（b）は落下開始直後の融液の温度分布図、（c）は赤外線ヒータで加熱した直後の融液の温度分布図、（d）は凝固開始直前の融液の温度分布図であり、図11は変更形態1の半導体光触媒の断面図であり、図12は変更形態2の半導体光触媒の断面図であり、図13は変更形態3の半導体光触媒の断面図であり、図14は変更形態4の半導体光触媒の断面図であり、図15は半導体光触媒付き電解装置の断面図であり、図16は部分的に変更した半導体光触媒付き電解装置の要部断面図であり、図17は部分的に変更した半導体光触媒付き電解装置の要部断面図である。

図18～図28は本発明の実施形態2を示す図であり、図18は太陽電池セルの断面図であり、図19は変更形態1の整流ダイオードの断面図であり、図20は変更形態2のフォトダイオードの断面図であり、図21は変更形態3の太陽電池デバイスの断面図であり、図22は図21の太陽電池デバイスの平面図であり、図23は別の太陽電池デバイスの断面図であり、図24は変更形態3の太陽電池モジュールの断面図であり、図25は図24の太陽電池モジュールの平面図であり、図26は別の太陽電池モジュールの断面図であり、図27は図26の太陽電池モジュールの平面図であり、図28は太陽電池モジュールを用いた電気分解装置の断面図である。

図29～図34は本発明の実施形態3を示す図であり、図29は3色の発光ダイオードを組み込んだディスプレイパネルの構成図であり、図30はディスプレイパネルの電気回路の要部を示す図であり、図31は半導体の球状結晶の断面図であり、図32はp型拡散層とpn接合を形成した球状結晶の断面図であり、図33は電極を形成した球状結晶の断面図であり、図34は発光ダイオードの断面図であ

り、図35は図29のIIIXV-IIIIXV線断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を参照して説明する。

実施形態1（図1～図17参照）

本実施形態の半導体デバイスは、以下に説明する半導体光触媒を複数個単に集合した集合体で構成される。

最初に、半導体光触媒の構造について簡単に説明する。

図8に示すように、この半導体光触媒1（球状半導体素子に相当する）においては、n型シリコン半導体製の球状結晶2と、この球状結晶2の上半部の表面部に形成されたp型拡散層6であって球状結晶2に含まれるp型拡散層6と、1対の電極14,15と、球状結晶2の表面のうちの電極14,15以外の部分を覆うSiO₂（酸化シリコン）の被膜9と、このSiO₂の被膜9の表面に形成されたTiO₂（酸化チタン）の被膜10とを備えている。球状結晶2の表面部にpn接合7を含む光起電力発生部16が形成され、球状結晶2と光起電力発生部16とでマイクロ光電池17が構成されている。この独立の粒状の半導体光触媒1は、電解液中に浸漬された状態で外部から供給される光によりマイクロ光電池17で生じる光起電力を介して電気化学反応を引き起こすようになっている。

次に、半導体光触媒1の構造と製造方法と作用等について説明する。

第1工程において、図1に示すように、球状のn型シリコン半導体からなる球状結晶2を製作する。この球状結晶2は、不純物濃度が約 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のn型シリコン半導体を用いて例えば直径約1.5mmの真球状に形成する。このような真球状の球状結晶2は、シリコン半導体の顆粒を電磁浮遊加熱装置により溶融し、次に浮遊を解除してそのまま落下チューブ内を自由落下させながら凝固させることにより、滑らかな表面の球状結晶2として製作することができる。そして、必要に応じて、不活性ガス雰囲気中で600～900℃の温度に加熱してアニールすることで、結晶構造の改善を図ることができる。尚、この第1工程の球状結晶2の製造方法については、図9、図10に基づいて後述する。

次に、第2工程において、図2に示すように、球状結晶2を公知の方法により酸素を含む雰囲気中で約1150℃に加熱し、表面全体に厚さ約1μmのSiO₂（酸化シリコン）の被膜3を形成する。次に、第3工程において、図3に示すように、被膜3を形成した球状結晶2を例えばガラス製の支持板4上に載置した状態で、その支持板4上に球状結晶2の半径程度の厚さの耐酸性合成樹脂の液状の樹脂膜5を形成し、球状結晶2の下半部を樹脂膜5で覆った状態にしてから、樹脂膜5を固化させる。

次に、第4工程において、希釈したフッ酸水溶液を用いて、球状結晶2のうちの樹脂膜5から露出した部分をエッチングし、SiO₂の被膜3を溶して除去する。その結

果、図4のようになる。次に、第5工程において、図5に示すように、樹脂膜5を溶剤で溶解させ、球状結晶2を支持板4から取外し、適当な洗浄液を用いて球状結晶2の表面を洗浄し、次に、p型拡散層6を形成する為の不純物元素を、公知の方法で球状結晶2の上半部の表面部に熱拡散して、p型拡散層6を形成する。

この場合、例えば、球状結晶2の下半部の表面を覆う被膜3を拡散マスクとして、不純物元素としてのB（ボロン）を熱拡散して、p型拡散層6を形成する。前記熱拡散により、p型拡散層6の表面には、被膜3に連なるSiO₂の被膜8が付随的に形成される。その結果、球状結晶2とp型拡散層6との間のpn接合7は、球状結晶2の表面から約0.5～0.8μmの深さに形成される。外部から太陽光等の光を受光しているとき、pn接合7は、光励起されたキャリア（電子と正孔）を分離して光起電力を発生する。

次に、第6工程において、希釈したフッ酸水溶液を用いてエッチング処理することにより、球状結晶2の表面の被膜3,8を除去する。次に、公知の技術である物理蒸着法（PVD）や化学蒸着法（CVD）により、図6に示すように、p型拡散層6を含む球状結晶2の表面に、pn接合7の表面を不活性化させる為のSiO₂の被膜9を形成し、この被膜9の表面にTiO₂（酸化チタン）の被膜10を形成する。

前記被膜9,10は、pn接合7の表面のリーク電流を少なくし、安定化を図るとともに屈折率の違いにより表面での光反射を少なくする。つまり、両被膜9,10はpn接合7を保護し表面を不活性化する絶縁膜兼不活性化膜であり、光の反射を防止する光反射防止膜として機能する。前記TiO₂は、n型の半導体であり光触媒機能を有するため、入射光のうちの約420nm以下の波長の光は、TiO₂の被膜10で吸収され、それよりも長い波長の光はSiO₂の被膜9,10を透過して球状結晶2に吸収される。

両被膜9,10の膜厚は、pn接合7の不活性化膜としての機能と被膜10による光触媒機能と、受光するスペクトルに対する透過度合い等を考慮して設定される。シリコン半導体球状結晶2の場合、SiO₂の被膜9の厚さは約0.3～0.7μm、TiO₂の被膜10の厚さは約0.3～1.0μmである。

次に、第7工程において、図7に示すように、球状結晶2の下端部とp型拡散層6の頂部とに、球状結晶2の中心を挟んで相対向するようにオーミックコンタクト（電極14,15）を形成する。最初に、公知のフォトリソグラフィとプラズマエッチング法などにより、2層の透明な被膜9,10に、直径約0.5mmの1対の開口部11,12を形成する。この場合、耐蝕性感光樹脂膜13によりマスクした状態で、1対の開口部11,12を形成する。

次に、第8工程において、図7の1対の開口部11,12から球状結晶2に対して公知の蒸着技術によりTi（チタン）を蒸着し、次にNi（ニッケル）を蒸着して、0.1～

1.0 μ mの厚さの1対のオーミックコンタクトを形成し、その後真空中において200~300℃にてシンター処理するとともに、耐蝕性感光樹脂膜13を灰化除去する。こうして、球状結晶2のp型拡散層6の頂部に正電極14を、球状結晶2の下端部に負電極15を形成する。これら電極14,15は、外部回路に対して電流を出し入れする出入口となる。以上のようにして、図8に示すような個々独立の粒状の半導体光触媒1が得られる。尚、以上は1個の半導体光触媒1を製作する一例を説明したが、実際には複数個の半導体光触媒1をまとめて製作することになる。

この半導体光触媒1を多数集合した集合体は、後述するように、予め選択されて電解液中に浸漬した状態において外部から光を照射させて電気化学反応を引き起こすのに適用される。電極14,15の材料としては、触媒機能のあるものが望ましく、反応活性と反応選択性の基準で電解反応で生成すべき対象に応じて選択する。例えば、水の電気分解において、水素発生用還元電極として、前記Niの他、Ru、Ir、これらの酸化物の何れかが望ましい。また、CO₂ガスを水で光還元しCH₄ガスの生成を行う還元電極としてPd、Rh等が適している。

次に、前記半導体光触媒1の作用について説明する。

この半導体光触媒1を電解液中に浸漬し外部から光を照射して電解液を電気分解する場合を例として説明する。半導体光触媒1に太陽光のような広いスペクトル分布の光が照射されると、正電極14がプラス、負電極15がマイナスとなる光起電力が発生する。これは、被膜9,10を透過してpn接合7の近傍で吸収され光によるものである。

両電極14,15間に発生する最大の開放電圧は約0.6Vである。一方、n型半導体であるTiO₂の被膜10の表面に光が入射すると、約420nm以下の波長の光は被膜10で吸収され、その光触媒作用で複数の電子と正孔とが生成される。TiO₂の被膜10には、電解液等の異相界面に接する表面においてエネルギーバンドギャップが曲がりショットキー障壁に類似のポテンシャル障壁ができる。そのため、生成された電子は正電極14へ移動し、正孔は界面で電子を奪い光励起により得たエネルギーバンドに近いエネルギーを失って消失する。これは、TiO₂の被膜10の表面において電子を奪う酸化作用が発生することを意味する。これと同時に、シリコンのpn接合7による光起電力で正電極14も界面で電子を奪う酸化作用を発揮する。TiO₂の被膜10は、正電極14と電気的に接するため、単独の場合と比較して、pn接合7による光起電力分がバイアスとして印加され、酸化電位が高くなり、より高エネルギーの電子を奪うことが可能になる。負電極15は、電解液等の異相界面において外部へ電子を付与する還元作用を発揮する。このように、半導体光触媒1は、光入力だけで電気化学反応を自動的に引き起こす光触媒としての機能を発揮することになる。

以上説明した半導体光触媒1は、次の効果を奏する。

(a) 球状結晶2にその球状結晶2と協働して光起電力を発生する光起電力発生部16を形成してなるマイクロ光電池17を構成し、その正電極14に電気的に接続された光触媒機能を有するTiO₂の被膜10を形成したので、電極14,15における活性化過電圧を大きくする必要がなくエネルギー変換効率の高い半導体光触媒が得られる。

(b) シリコン半導体の球状結晶2におけるpn接合7におけるエネルギーバンドギャップと、TiO₂等の光触媒機能のある金属酸化物半導体におけるエネルギーバンドギャップとを適切に組み合わせることにより、電極間電位差を電気化学反応に適合する電位差に設定し、必要な反応生成物の選択性を高めることができる。

(c) TiO₂のようなエネルギーバンドギャップの大きい光化学的に安定した酸化物薄膜で、球状結晶2の表面を電気化学的に保護するとともに光触媒の機能と光反射防止膜の機能を発揮させているので、製造コストを低くでき、エネルギー変換効率と信頼性の高い半導体光触媒1を実現することができる。

(d) 半導体光触媒1が比較的小さな球に形成され、球は機械的な強度に優れ、破損しにくく、液体中において自由に移動させることができるため必要な所に分散配置できる。しかも、正電極14と負電極15とを球状結晶2の中心を挟んで対向する位置に形成してあるため、光を照射した状態で、外部から電界を印加することにより、複数の半導体光触媒1を電気的に直列接続することができる。

(e) 半導体光触媒1は、その表面の球面で受光するため、光の入射方向の影響が少なく、散乱光のような広い入射角度に対する高い感度を有する。

(f) 第1工程において球状結晶2を製作する際、浮遊状態で溶融し、溶液の表面張力を利用して球状化し固化するため、球状結晶2の表面にストレスや格子欠陥が残らず、融液を収容する容器から不純物が混入することのない高品質のものとなる。特に、融液を落下チューブ内に自由落下させながら固化させて球状結晶にする場合には、真球度がよく、組成の分布が均一で結晶欠陥が少ない高品質のものとなる。

次に、前記第1工程においてシリコン半導体の球状結晶2を製作する球状結晶製造装置と半導体球状結晶製造方法について説明する。

図9に示すように、球状結晶製造装置101は、直径5~10cmで高さ約14mの鉛直の落下チューブ110と、落下チューブ110の上端部の外側に配置した電磁浮遊加熱装置112と、アフターヒータとしての赤外線ヒータ113と、原料体2aを1個ずつ供給する原料供給装置111と、落下チューブ110の下端に連なる収容部114内に収容されたシリコンオイル槽115と、落下チューブ110内の空気を吸引する真空ポンプ116と、ガス供給装置117と、配管系及びバルブ類と、高速度カメラ118a~118cと、これらの機器

を制御する制御ユニット120等で構成されている。尚、工場の1階～5階のフロア103a～103eも図示してある。

原料供給装置111は、供給器121と、多数の顆粒状の原料体2aを収容し1個ずつ供給するパーツフィーダ122とを備え、パーツフィーダ122は、原料体2aを予熱する機能と抜気する機能とを有する。供給器121のケース123は、電磁開閉弁124を有する吸引管125で真空ポンプ116に接続され、受入器126は、電磁開閉シャッター127を有する通路128でパーツフィーダ122に接続され、受入器126の出口通路129には電磁開閉シャッター130が設けられ、受入器126には複数の微小孔を介してケース123内の真空が導入される。製造装置101の稼働中には、電磁開閉弁124は開かれて供給器121内は真空状態である。パーツフィーダ122から原料体2aを供給する場合、電磁開閉シャッター130を閉じ、電磁開閉シャッター127を開いて受入器126内に原料体2aを供給してから電磁開閉シャッター127を閉じる。真空ポンプ116に接続された吸引管133～135には、電磁開閉弁136～138が設けられている。必要に応じて、落下チューブ110内に不活性ガスや酸化性ガスを流すことができるように、ガス供給装置117と、ガス供給管139と、分岐管139a,139bと、ガス排出管141と、電磁開閉弁140,142とが設けられている。但し、落下チューブ110内を真空に維持する場合には、ガス供給装置117は停止し、電磁開閉弁140,142は閉じられている。

電磁浮遊加熱装置112は、上部コイルと、下部コイルと、高周波電流発生装置119等で構成され、上部コイルで上向きの磁力線が発生し、下部コイルで下向きの磁力線が発生し、高周波数で変化する磁力線により原料体2aに誘導電流が発生し、原料体2aが上下のコイルの間位置にあるとき、誘導電流に磁力線から作用する上向きの力と下向きの力とが均衡して原料体2aが浮遊状態を保持し、誘導電流の発熱作用で原料体2aが加熱される。そして、原料体2aが原料融液2bになると高周波電流が遮断され、原料融液2bが自由落下を開始する。この自由落下により原料融液2bは、 10^{-5} Gの微小重量状態において表面張力の作用で真球状になる。

赤外線ヒータ113は、原料融液2bの表面部のみを少し加熱する為のものであり、電磁浮遊加熱装置112との間に所定距離以上離して落下チューブ100の外側に環状に配置されている。この赤外線ヒータ113は、赤外線放射セラミックスからなる円筒状のヒータ本体を有し、このヒータ本体へ供給する電流を制御することで、加熱能力を精密に制御することができる。原料融液2bは、自転しながら落下してくるため、赤外線ヒータ113により原料融液2bの表面部のみが一様に加熱される。

次に、製造装置101を用いて、n型シリコンの原料体2aを供給して球状結晶2を製造する時の作用について説明する。最初の準備段階において電磁開閉弁124,136～138が開かれ、真空ポンプ116が作動され、落下チューブ1

10内は所定の真空状態にされる。受入器126には1個の原料体2aが収容され、赤外線ヒータ113には予め設定された電流が通電されている。次に、電磁浮遊加熱装置112に通電され、電磁開閉シャッター130が開かれて原料体2aが落下し、その原料体2aは電磁浮遊加熱装置112により所定の微小時間の間浮遊状態で加熱され、原料融液2bになる。このときの原料融液2bの温度分布は、図10

(a)に示すように、原料融液2bの内部と表面部とがほぼ一様になる。

次に、電磁浮遊加熱装置112への通電が遮断されると、原料融液2bが落下チューブ110の真空中を落下し始める。最初低速で落下するため、原料融液2bが赤外線ヒータ113の上端のレベルまで落下する微小時間の間に放射冷却されて放熱する。このとき、原料融液2bの表面部から放熱するため、原料融液2bの内部よりも表面部の方が低温になる(図10(b)の温度分布参照)。この落下開始後には、原料融液2bは微小重力状態になるため、原料融液2bの表面張力の作用で真球状になる。

次に、赤外線ヒータ113の内部を落下中に、原料融液2bの表面部のみが加熱され、原料融液2bの温度分布は図10(c)に示すように、原料融液2bの内部よりも表面部の方が高温になる。次に、赤外線ヒータ113の下方へ落下しながら、原料融液2bは放射冷却により放熱し、原料融液2bの表面張力の作用で真球状の球状結晶2に凝固する。

赤外線ヒータ113を通過後、放射冷却が進行して、凝固点 T_0 近くまで温度低下した状態における原料融液2bの温度分布は、図10(d)に実線又は2点鎖線で示すようになる。その状態で凝固が開始するため、原料融液2bの内部と表面の両方から凝固する。そのため、凝固中に体積膨張しても、球状結晶2の表面部に突起部が形成されることがなく、球状結晶2の内部歪みも非常に小さくなる。その後、落下チューブ110内のほぼ中段部のレベルで凝固が完了した球状結晶2は、シリコンオイル槽115内のシリコンオイル内へ落下し、そこに収容されて完全に冷却される。尚、前記のように球状結晶2の内部歪みが小さくなるものの、球状結晶2の全体が単結晶にならない場合には、その後アニール処理することで球状結晶2の全体を単結晶にすることができる。

以上のようにして、突起部の無い真球状の球状結晶2を製造することができる。尚、仮に突起部が形成されとしても、焼鈍処理の際に消滅する位の非常に小さな突起部が形成されるだけである。また、原料融液2bの表面部が内部よりも先に凝固しないため、原料体2aの表面に付着した気泡が球状結晶2に混入しなくなる。原料融液2bは微小重力状態下に凝固して球状結晶2になるため、熱対流、浮力、沈降の影響を受けずに成分が均一に分布した球状結晶2となる。

変更形態1・・・(図11参照)

次に、前記半導体光触媒1を部分的に変更した半導体

光触媒1Aについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。図11に示すように、この半導体光触媒1Aにおいては、前記TiO₂の被膜10に代えてSi₃N₄（窒化シリコン）の被膜20（膜厚さ約0.3～0.7μm）がPVDやCVD法により形成され、さらに、球状結晶2の上半部の大部分の表面であって正電極14の表面を含む部分を覆うTiO₂の電極被膜21（膜厚約1.0μm）がPVDやCVD法により形成されている。正電極14はTiO₂の電極被膜21でマスクされるため、直接外部界面と電子の交換はできないが、その代わりに、電極被膜21が酸化作用を行う正電極として機能する。

前述のように、TiO₂の電極被膜21の表面においてエネルギーバンドが曲がっているため、受光すると複数の電子と正孔の対が発生し、異相界面に正孔が集まり、これが負電極15に対してプラス電位となり、外部に電流を流すように作用する。その電流が流れるとき、光触媒機能のある電極被膜21の表面で酸化作用が生じ、負電極14の表面で還元作用が生じる。この半導体光触媒1Aが太陽光を受光すると、TiO₂の電極被膜21が約410nm以下の波長の短波長側の光を吸収し、それよりも長波長側の光はマイクロ光電池17に吸収される。

pn接合部7で発生した光起電力は、電極被膜21に対するバイアスとなって電極被膜21の表面電位を高める。このため、電極被膜21における酸化電圧が高められ、電気化学反応に利用可能な電気エネルギーが高くなる。TiO₂のようにエネルギーバンドギャップがシリコン半導体の球状結晶2よりも大きく、短波長の光を吸収して電子と正孔とを光励起する電極被膜21を形成したため、広いスペクトル分布をもつ太陽光のような光を効率よく化学エネルギーに変換することができ、しかも、酸化と還元の電極間電位を大きくすることができる。

変更形態2・・・（図12参照）

次に、前記半導体光触媒1を部分的に変更した半導体光触媒1Bについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。図12に示すように、球状結晶2の下半部の表面のうちの負電極14の表面以外の部分を覆うSiO₂の被膜9A（膜厚約0.3～0.7μm）と、この被膜9Aの表面を覆うSi₃N₄の被膜20A（膜厚さ約0.3～1.0μm）とが、PVDやCVD法で形成され、p型拡散層6の表面にはその大部分を覆うTiO₂の電極被膜22（膜厚約0.3～0.7μm）がpn接合7に接触しないように形成され、p型拡散層6と被膜22との間にp型拡散層6に対してエネルギーバンドギャップの異なるヘテロ接合23が形成されている。

この半導体光触媒1Bを製造する場合、球状結晶2の表面の全面に被膜9A、20Aを形成し、その後電極被膜22に対応する部分をエッチングにて除去してから電極被膜22を形成するとともに、被膜9A、20Aに開口部を形成して負電極15を形成すればよいが、この方法に限定されず種々の公知の技術により製造することができる。

前記半導体光触媒1Bに太陽光等の光が照射されると、電極被膜22の表面に正孔が集まり、異相界面において電子を奪う酸化電極として機能する。マイクロ光電池17の光起電力が電極被膜22の表面電位を高め、変更形態1の半導体光触媒1Aと同様に作用する。ここで、入射光を遮る金属の正電極がないので、光電変換効率が高まる。そして、ヘテロ接合23によりキャリアの障壁が低くなるため、電極被膜22の表面全体が効率の良い光触媒として機能する。

変更形態3・・・（図13参照）

次に、前記半導体光触媒1を部分的に変更した半導体光触媒1Cについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。図13に示すように、球状結晶2Aは、前記p型拡散層6のないn型シリコン半導体からなる球状結晶であり、この球状結晶2Aの表面には、負電極15を除く全面にSiO₂の被膜24

（膜厚約1.5～3.0nm）が形成され、球状結晶2Aの上半部において被膜24の表面を覆う例えばTiやNiの被膜からなる金属被膜25（膜厚約10～15nm）が形成されている。このMIS構造では、球状結晶2AのSiO₂の被膜24の内側の部分に、pn接合とよく似た状態にエネルギーバンドの屈曲が起き、表面近くにエネルギーバンド屈曲層6Cを含む光起電力発生部16Cが形成され、マイクロ光電池17Cになる。

変更形態4・・・（図14参照）

次に、前記半導体光触媒1を部分的に変更した半導体光触媒1Dについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。図14に示すように、球状結晶2Aは、前記p型拡散層6のないn型シリコン半導体からなる球状結晶であり、この球状結晶2Aの上半部には、例えばTiやNiの被膜からなる金属被膜27（膜厚約10～15nm）が形成され、球状結晶2Aの下半部の表面には、負電極15を除いてSiO₂の絶縁被膜9D（保護膜）（膜厚約0.3～0.7μm）が形成されている。このショットキー障壁の構造では、球状結晶2Aの金属被膜27の内側の部分に、pn接合とよく似た状態にエネルギーバンドの屈曲が起き、n型半導体である球状結晶2Aの表面近くに、エネルギーバンド屈曲層6Dを含む光起電力発生部16Dが形成され、マイクロ光電池17Dを構成している。

本発明の半導体光触媒は以上説明したものに限定されるものではなく、次のような変更を付加した形態で実施することもある。

（1）前記光触媒として活用するエネルギーバンドギャップの大きなTiO₂の被膜10や電極被膜21、22は必須不可欠のものではなく、TiO₂の被膜10を省き、不活性化と反射防止の目的で、Si₃N₄の被膜をSiO₂の被膜9の表面に形成し、マイクロ光電池17の全体を保護するようにしてもよい。この場合、酸化還元電圧は、正電極14と負電極15間に生ずるpn接合7の開放電圧で制限されるが、電極14、15における触媒作用は残る。

(2) 球状結晶2をp型シリコン半導体で構成し、前記p型拡散層6の代わりにn型拡散層を形成してもよい。また、球状結晶2,2Aに適用するn型またはp型の半導体としては、Si半導体に限定されず、SiGe、SiC等の半導体、GaAsやInP等のIII-V族化合物半導体、CuInSe₂等のカルコパイライト系半導体などを適用することができる。また、前記pn接合7がヘテロ接合であってもよい。また、図13に示したMIS構造も一例にすぎず、種々のMIS構造を適用可能であり、図14に示したショットキー障壁も一例にすぎず、種々のショットキー障壁を適用可能である。

(3) 反射防止膜として使用できる不活性化機能のある材料としては、SiO₂、Si₃N₄の他に、Al₂O₃、Ta₂O₅、TiO₂、MgF₂、SnO₂又はNb₂O₅等を適用することができる。但し、球状結晶2,2Aの材料との関連において選択するものとする。

(4) 前記光触媒機能のあるTiO₂の被膜10や電極被膜21,22の代わりに、SrTiO₃、Fe₂O₃、Pb_xTi_{1-x}O₂等の光触媒機能のある金属酸化物半導体の被膜を適用してもよい。また、半導体光触媒1~1Dの大きさも前記実施形態のものに限定されず、より大きく形成したり、より小さく形成することもできる。

半導体光触媒付き電解装置（図15~図17参照）

次に、前記半導体光触媒1を多数集合した集合体を適用した半導体光触媒付き電解装置（以下、電解装置という）について説明する。

図15に示すように、この電解装置30は、予め選択された電解液31を収容するとともに、多数の半導体光触媒1を電解液31に浸漬した状態に収容する例えばガラス製の電解液槽32と、この電解液槽32の底部に収容された多数の半導体光触媒1と、電解液槽32内の両端部に配設された多数の半導体光触媒1に共通の電界を印加する左右1対の正極34及び負極35と、この正極34と負極35間に所定の直流電圧を印加する電源装置36と、生成ガス集合用のガラス製のカバー33と、電解液31を補充する配管37と、生成ガスを取り出すガス導出管38等を有する。

この電解装置30を使用して電気分解する際には、電解液槽31に例えば所定濃度のメタノールの水溶液（電解液）を所定の深さに充填し、上方から太陽光41を照射して多数の半導体光触媒1に光起電力を発生させた状態において、正極34から電解液31を介して負極35に直流電圧を印加する。

すると、殆ど全ての半導体光触媒1がバイポーラ現象により電気力で方向付けられ、各半導体光触媒1の負電極15が正極34の方に向き、正電極14が負極35の方に向き、2個~4個の半導体光触媒1が電氣的に直列接続された状態となり、その後直流電圧の印加を停止しても、直列接続状態が持続するので、その状態で電界装置30が作動開始し、電解液31を電気分解する。電解液31（メタノール水溶液）が正電極14とこれに接するTiO₂の被膜10

の表面で酸化され、負電極15の表面で還元される。その結果、正電極14と被膜10の表面からCO₂ガス40が発生し、負電極15の表面からH₂ガス39が発生する。

発生したCO₂ガス40とH₂ガス39との混合ガスは、カバー33で案内されてガス導出管38から図示外のガスタンクに送られ、そのガスタンクに接続されたガス分離器で分離される。この半導体光触媒付き電解装置30においては、個々の半導体光触媒1は、電解液槽32に固定されておらず、光の照射を停止した状態では独立に移動させることができるから、必要な個所にだけ分散配置したり、時々取り出して洗浄したりすることができる。

ここで、前記電解装置30に部分的な変更を加えた装置について説明する。

図16に示した電解装置30Aにおいて、電解液槽32Aの底部には、2列ずつの半導体光触媒1の下部を遊動可能に収容する紙面直交方向に連続する浅い凹溝32aが、複数列形成され、電解液31を収容しない状態で、電解液槽32Aに多数の半導体光触媒1を収容すると、各凹溝32aに半導体光触媒1がほぼ2列に入りこんだ状態になる。そこで、前記のように電界を印加して、各凹溝32aの複数の半導体光触媒1を2個ずつ直列接続する。こうして、酸化と還元を行う電極14,15間の電位差を個々の半導体光触媒1の光起電力の約2倍に拡大することができる。但し、電解液槽32Aの底部の凹溝32aの形状を変えたり、或いは凹溝32aを形成した部材を電解液槽32Aの底部に着脱可能に配置したりすることにより、各凹溝32aに2列以上の複数列の反応光触媒1を収容して直列接続可能に構成することも容易であるので、光起電力の大きさを自由に設定することができる。それ故、種々の種類の電解液の電気分解を行うことができる。

次に、前記電解装置30に部分的な変更を加えた装置について説明する。

図17に示した電解装置30Bは水31Bを電気分解する為の装置である。水の電解電圧はメタノール水溶液の電解電圧よりも高いため、3個ずつの半導体光触媒1を直列接続する必要がある。そこで、電解液槽32Bの底部には、3列の半導体光触媒1の下部を遊動可能に収容する紙面直交方向に連続する浅い凹溝32bが複数列形成されている。それ故、前記と同様に、電極34,35から電界を印加することで、3個ずつの半導体光触媒1を直列接続することができる。

直列接続された半導体光触媒1の正電極14とTiO₂の被膜10の表面からO₂ガス42が発生し、負電極15の表面からH₂ガス39が発生する。O₂ガス42とH₂ガス39とを分離した状態で集める為、カバー33Bの下面にはH₂ガス39とO₂ガス42間を仕切る複数の半透膜43が設けられ、カバー33Bには、H₂ガス39を導出する複数のガス通路44と、O₂ガス42を導出する複数のガス通路45が形成され、ガス通路44は水素ガスタンクに接続され、ガス通路45は酸素ガスタンクに接続されている。

ここで、以上の電界装置30～30Bによれば、個々に独立の球状の半導体光触媒1を適用したので、光の入射方向が変動しても光吸収効率が低下しないこと、半導体光触媒1を配置したり取り出したりするのに便利であること、電解液の必要電解電圧に応じた所定数ずつの半導体光触媒1を直列接続して所望の光起電力を発生させて電気分解できるため汎用性に優れること、等の効果を奏する。

尚、前記半導体光触媒における種々の利点が得られることは勿論である。そして、これら電界装置30～30Bには、半導体光触媒1の代わりに、前記半導体光触媒1A～1Dの何れかの半導体光触媒を適用し得ることは勿論である。

実施形態2・・・（図18～図28参照）

この実施形態における半導体デバイスは、図18に示す1個又は複数の独立の粒状の球状太陽電池セル200（球状半導体素子）で構成されている。

図18は球状太陽電池セル200の断面図であり、例えば直径が1.5mmで、抵抗率が $1\ \Omega\text{cm}$ 程度のp型シリコン半導体製の球状結晶201を、前記の半導体球状結晶製造装置101により製作する。実施形態1で説明したのと同様の拡散マスクを形成してから、球状結晶201をP（リン）を含むガス雰囲気中で850～950度に加熱して球状結晶201の表面近傍に拡散させてn型拡散層202を形成し、pn接合203を形成する。

前記n型拡散層202における表面の不純物濃度は $2 \sim 4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ であり、pn接合203は球状結晶201の表面から $0.5\ \mu\text{m}$ の深さの位置に形成する。

次に、球状結晶201の表面の SiO_2 の被膜を除去してから、表面保護と反射防止の為に光透過性の絶縁被膜204をCVD法により形成する。この絶縁被膜204は、前記半導体光触媒1と同様に、例えば SiO_2 の被膜とその表面の TiO_2 の被膜とからなる。

次に、球状結晶201の下端部とn型拡散層202の頂部の絶縁被膜204の部分に、サンドブラスト等の方法で直径 0.2mm の穴205、206を開け、シリコン面を露出させる。次に、1対の穴205、206以外の部分をマスクした状態で、無電解メッキ処理により、Pd（パラジウム）の 50nm の被膜を形成後、Ni（ニッケル）の $2\ \mu\text{m}$ の被膜を形成し、その後約 400°C にて熱処理する。こうして、p型シリコンに電気的に接続された正電極207と、n型拡散層202に電気的に接続された負電極208を形成する。次に、両電極207、208の表面を厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ のハンダ膜209、210で被覆する。正電極207と負電極208とは、球状結晶201の中心を挟んで相対向するように形成されるため、前記半導体光触媒1と同様に、複数の太陽電池セル200を1列状に並べて電気的に直列接続することができる。

ここで、n型拡散層202は、ガス拡散方法以外に、固相拡散方法、イオン打ち込み方法によって形成することができ、また、絶縁被膜204は、PVD法により形成するこ

とができ、また、両電極207、208は、蒸着方法により形成することができる。更に、n型シリコン半導体製の球状結晶にp型拡散層を形成してもよく、絶縁被膜204、電極207、208の材料や厚さについては必要に応じて適宜変更してもよい。球状結晶201を形成する半導体としては、シリコン半導体に限定されず、前記実施形態において列挙した種々の半導体を適用することができる。

以上説明した太陽電池セル200は、太陽光を受光して光起電力を発生するので、半導体光触媒や太陽電池として使用することができる。多数の太陽電池セル200を電解液や有機ガス中におくと、電気化学反応を誘発して、電解液や有機ガスを分解する。

前記シリコン半導体を用いた太陽電池セル200では、正電極207と負電極208間の開放電圧は、最大約 0.6V である。この開放電圧の大きさは、球状結晶201に用いる半導体のエネルギーバンドギャップにより制約される。例えば、GaAs系の半導体結晶を用いる場合には、約 1.0V になる。また、実施形態1において説明したように、複数の太陽電池セル200を複数個1列状に並べて電気的に直列接続することで、光起電力を大きくすることができる。尚、前記pn接合203の代わりに、MIS構造やショットキー障壁構造を適用することもできる。

前記太陽電池セル200は、電気回路内に組み込んで光センサーとして使用することができるが、フォトダイオードとして使用する場合には目的に応じて適宜設計変更を加えるものとする。一方、発光ダイオードとして機能する球状半導体素子にする場合には、球状結晶201をGaP、GaAs、SiC等の半導体で公知の発光ダイオードと同様の構造に構成し、その球状結晶に前記と同様に1又は複数のpn接合を形成して、正電極と負電極間に順方向の電流を流すと、pn接合において発光し、その光が外部へ放射する（実施形態3を参照のこと）。

変更形態1・・・（図19参照）

前記半導体デバイスを部分的に変更した半導体デバイスについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。

この変更形態における半導体デバイスは、図18に示す1個の独立の球状の球状の整流ダイオード125（球状半導体素子）で構成されている。

図19は整流ダイオード125の断面図であり、n型シリコン半導体製の球状結晶216に、p型不純物を拡散したp型拡散層217及びpn接合218が形成され、前記同様の絶縁被膜204と負電極207a、正電極208a、ハンダ膜209、210が形成されている。尚、電極207a、208aは、図18の太陽電池セル200の電極よりも大きく形成してもよい。尚、前記pn接合218の代わりに、MIS構造やショットキー障壁構造を適用することもできる。ここで、適宜設計変更を加えることで、定電圧ダイオードや可変容量ダイオードにすることもできる。

変更形態2・・・（図20参照）

変更形態に係る半導体デバイスについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。この半導体デバイスは、1個の独立の粒状に構成されたフォトダイオードセル221（球状半導体素子）をガラス製の透明なケース222内に収容し、外部電極としての1対のリードピン224,226を設けたフォトダイオード220である。

前記フォトダイオードセル221は、前記太陽電池セル200とほぼ同様の構造であり、例えば直径1.5mmで抵抗率が $20\Omega\text{cm}$ 程度のp型シリコン半導体製の球状結晶201に、n型不純物を拡散したn型拡散層202とpn接合203とが形成され、前記同様の絶縁被膜204、電極207,208、ハンダ膜209,210が形成されている。但し、pn接合203は、球状結晶201の表面から $2\mu\text{m}$ の深さに形成してある。ケース222としてのガラスチューブは、内径約1.6mm、外形約2.6mm、長さ約5.0mmであり、 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系の光透過性に優れ比較低温で付着できるガラスで構成されている。最初に、ケース222の収容穴223の一端に正電極リードピン224（外部電極）を封着ガラス225にて融着して気密状に封止しておく。次に、不活性ガス中において、収容穴223の他端からフォトダイオードセル221を収容穴223に収容し、正電極207のハンダ膜209を正電極リードピン224の先端に接触させる。次に、前記ガス中において、収容穴223の他端に負電極リードピン226（外部電極）を装着し、その先端を負電極208のハンダ膜210に押圧した状態において封着ガラス227にて融着して気密状に封止する。その後、全体を加熱することにより、正電極リードピン224とハンダ膜209、負電極リードピン226とハンダ膜210とを接続する。その後、リードピン224,226は外部回路に接続される。尚、収容穴223内の空隙は不活性ガスで満たされる。光がフォトダイオードセル221に照射されると、リードピン224,226に光強度に応じた光起電力が発生するので、光センサとして使用することができる。フォトダイオードセル221の電極207,208以外の全表面から光を受光できるため、光の受光方向が制約されない。

変更形態3・・・（図21、図22参照）

変更形態に係る半導体デバイスについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。この半導体デバイスは、5個の独立の粒状の太陽電池セル200（球状半導体素子）を1列状に並べて電気的に直列接続した太陽電池アレイ231（半導体素子アレイ）をガラス製の透明なケース232内に収容し、外部電極としての1対のリードピン234,236を設けた太陽電池デバイス230である。

この太陽電池セル200は直径が0.5mmである他は図18に示したものと同様のものである。ケース232としてのガラスチューブは、内径約0.65mm、外形約1.35mm、長さ約7.5mmであり、変更形態2のケースと同様のガラスで構成されている。最初に、ケース232の収容穴233の一端に

正電極リードピン234（外部電極）を封着ガラス235に融着して気密状に封止しておく、次に、不活性ガス中において、収容穴235の他端から太陽電池アレイ231を収容穴233に収容し、太陽電池アレイ231の一端の太陽電池セル200の正電極207のハンダ膜209を正電極リードピン234の先端に接触させる。次に、前記ガス中において、収容穴233の他端に負電極リードピン236（外部電極）を装着し、その先端を太陽電池アレイ231の他端の太陽電池セル200の負電極208のハンダ膜210に押圧した状態において封着ガラス237にて融着した気密状に封止する。その後、全体を加熱することにより、正電極リードピン234とハンダ膜209、負電極リードピン236とハンダ膜210とを電気的に接続する。その後、リードピン234,236は、外部回路に接続される。収容穴233内の空隙は不活性ガスで満たされる。

光が太陽電池アレイ231に照射されると、リードピン234,236に光強度に応じた光起電力が発生する。前記フォトダイオードと同様に光を受光する受光方法が制約されない。尚、太陽電池アレイ231を電気的に直列接続する場合、例えば、5個の太陽電池セル200を所定の容器の水平な1条の溝部に保持し、光を照射した状態において、容器を振動させながら外部電界を印加すればよい。

また、この太陽電池デバイス230と、後述の太陽電池モジュール240において、ハンダ膜209,210を省略し、電極207,208にNi等の磁性体を組み込んで磁化させ、磁力により接続するように構成してもよい。また、各太陽電池セル200において、ハンダ膜209,210の代わりに導電性合成樹脂厚膜を形成してもよい。また、リードピン234,236と対応する電極207,208間に皿バネ等の金属弾性部材を介在させてもよい。

ここで、前記太陽電池デバイス230を部分的に変更した太陽電池デバイス230Aにおいては、図23に示すように、前記ガラス製のケース232の代わりに、透明な合成樹脂（例えば、シリコン樹脂等）製のケース部材232Aが適用され、太陽電池アレイ231がケース部材の内部に埋設状態に組み込まれている。

変更形態4・・・（図24、図25参照）

変更形態に係る半導体デバイスについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。この半導体デバイスは、前記変更形態3の太陽電池デバイス230を2次元的に拡大したシート状又はパネル状の太陽電池モジュール240である。

前記と同様のガラスで製作した透明なケース242には、4本の収容穴243が平行に形成され、ケース242の両主面242a,242bは波形面をなして受光面となっている。各収容穴243に、前記変更形態3の太陽電池アレイ231と同様の太陽電池アレイ241と、図19に示した整流ダイオード215と同様の整流ダイオード215が収容され、整流ダイオード215は太陽電池アレイ241の負極側の一端の太陽

電池セル200の負電極208のハンダ膜210に電氣的に直列接続されている。各収容穴243の一端部には正電極リードピン244が装着されて封着ガラス245で封止され、各正電極リードピン244の先端が対応する太陽電池セル200の正電極207のハンダ膜209に電氣的に接続されている。各収容穴243の他端部には負電極リードピン246が装着されて封着ガラス247で封止され、各負電極リードピン246の先端が対応する整流ダイオード215の負電極208のハンダ膜210に電氣的に接続されている。尚、各収容穴243の空隙部は不活性ガスで満たされる。そして、4つの正電極リードピン244と4つの負電極リードピン246は夫々並列接続されて、外部回路に接続される。

ここで、前記整流ダイオード215を設ける目的は、太陽電池アレイ241を並列接続して出力を大きくした場合に、太陽電池アレイ241間の光起電力に差異が生じ、起電力の高い方の太陽電池アレイ241から低い方の太陽電池アレイ241に逆電流が流れ、太陽電池アレイ241が過熱するのを防止する為である。

前記太陽電池モジュール240の主面242a又は242bに太陽光が入射すると、各太陽電池セル200において正電極207が正、負電極208が負となる光起電力が発生し、各列の正電極リードピン244と負電極リードピン246間には、5個の太陽電池セル200の光起電力の和から整流ダイオード215の順電圧降下を差し引いた電圧が発生するので、リードピン244, 246に接続された外部回路へ出力できる。

尚、前記太陽電池アレイ241における直列接続数や、太陽電池アレイ241の列数は、必要な出力電圧や出力電流に応じて自由に設定することができる。尚、前記ケース242の両主面242a, 242bを平面に形成してもよく、ケース242を透明な光透過性に優れる合成樹脂材料（例えば、シリコン樹脂等）で構成してもよい。ここで、前記太陽電池モジュール240を部分的に変更した太陽電池モジュール240Aにおいては、図26、図27に示すように、前記ケース242の代わりに、透明な合成樹脂（例えば、シリコン樹脂等）製のケース部材242Aが適用され、各列の太陽電池アレイ241と整流ダイオード215とが、ケース部材242Aの内部に埋設状に組み込まれている。ケース部材242Aの両主面248a, 248bは平行な平面に形成されている。尚、このケース部材242Aは2枚のシート材を図27の鎖線249の面で接合した構造のものでもよい。

以上説明した太陽電池モジュール240においては、各収容穴243の両端部が、リードピン244, 246と封着ガラス245, 247で気密に封止され、内部に不活性ガスが充填されているため、太陽電池セル200が電氣的化学的に保護され、劣化しにくく耐久性に優れる。このことは太陽電池モジュール242Aにおいても同様である。また、ケース242の両主面242a, 242bが幾何学的に対称の構造であり、表裏何れから光を受光しても光起電力が発生する。しかも、主面242a, 242bには広い角度で受光できるように部

分円筒面状の曲面が形成されているため、太陽光のように入射方向が変動する光に対する受光性能に優れる。

前記太陽電池デバイス230及び太陽電池モジュール240においては、ケース232, 242を透過した光のうち太陽電池セル200の表面に臨界角よりも大きい入射角で入射する入射光は、隣接する太陽電池セル200の表面で多重反射を繰り返して、最終的に内部へ吸収され易くなるため、光電変換効率が改善される。そして、太陽電池モジュール240においては、入射光のうち光電変換されない光は、ケース242を透過して反対側へ透過していくため、太陽電池兼窓ガラスとしても適用できる。従来の太陽電池モジュールは、支持板と透明カバーガラス板間に太陽電池セルを挟着し、透明合成樹脂を充填した構造であり、インターコネクター、防湿シートも設けられている。しかし、前記太陽電池モジュール240は、気密性・耐久性に優れており、封止用の透明合成樹脂、インターコネクター、防湿シート等も不要であるので簡単な構造になる。

前記太陽電池デバイス230, 230Aも、太陽電池モジュール240, 240Aも、気密性及び液密性に優れ、太陽電池セル200がケース232, 242又はケース部材232A, 242A内に収容されているため、水、種々の電解液、処理対象の汚水中に浸漬した状態で太陽光をエネルギー源として電気分解を行うデバイスに適している。例えば、図28に示すように、前記太陽電池モジュール240を組み込んだ水の電気分解装置250では、電界槽251内に太陽電池モジュール240と水254とを収容し、電界槽251の上端を塞ぐ蓋部材252を設け、半透膜からなる隔膜253を設けてある。上方から太陽光を照射すると、太陽電池モジュール240の光起電力による電気分解が起こり、正電極リードピン244の表面から酸素ガス255が発生し、負電極リードピン246の表面から水素ガス256が発生する。

次に、本実施形態2における種々の半導体デバイスの効果について包括的に説明する。太陽電池セル200、整流ダイオード215等の球状半導体素子が粒状の粒であるので、機械的強度に優れ、損傷しにくい。各々に1対の電極207, 208を対向状に設けたため、複数の太陽電池セル200を電氣的に直列接続するのが容易であり、用途に応じた種々の組合せとして半導体デバイスを構成できるため、汎用性と実用性に優れる。絶縁被膜204を形成しており、正電極207と負電極208間の距離も大きいため逆反応を防止できる。光学的に指向性がなく、光学的に球対称に近い対称性があるため、光特に太陽光を受光する受光性能に優れる。発光素子の場合にも同様である。

球状半導体素子の直径が小さく、体積に比べてpn接合等の面積が大きくなるため、半導体材料の利用効率が高い。さらに、太陽電池デバイス230や太陽電池モジュール240を製作する際に、ダイボンディングやワイヤボンディングによる配線が不要であるので、組立てが簡単でそのコストが安価になるうえ、ワイヤ断線も生じない。

しかも、前述のように、多重反射により光吸収性が高まり、光電変換効率も向上する。このことは、発光ダイオードアレイにおいても同様であり、多重反射による光射出性が高まる。そして、球状半導体素子の直径が小さく、ケース232,242を薄い構造にすることができるので、全体の厚さ、体積も小さくなり、製作コスト的にも有利である。

実施形態3・・・(図29～図34参照)

この実施形態における半導体デバイスは、図29に示すように球状の発光ダイオード310,320,330を複数行複数列に並べたカラーのディスプレイパネル300である。発光ダイオード310,320,330は、夫々、赤色光(R)、緑色光(G)、青色光(B)を発する発光ダイオードである。各行において発光ダイオード310,320,330はRGBの順にサイクリックに配置され、各列において発光ダイオード310,320,330はRBGの順にサイクリックに配置されている。

このディスプレイパネル300を駆動してカラー画像を表示させる制御駆動手段は、RGBの3色の発光ダイオードを用いた公知のカラーディスプレイパネルの制御駆動手段と同様であるので、次に簡単に説明する。

各列の発光ダイオード310の正電極315は共通の信号線301a(データ線)に接続され、複数の信号線310aはドライバ341に接続され、複数の信号線310aにはドライバ341から駆動信号が時系列的に供給される。各行の発光ダイオード310の負電極317は共通線310bに接続され、複数の共通線310bはドライバ344に接続され、各共通線310bの電圧がドライバ344で制御される。例えば、第1列目の信号線310aに駆動信号が出力され、第1行目と第4行目の共通線310bが接地されたとき、第1列目の第1行目の発光ダイオード310と第4行目の発光ダイオード310とが発光する、発光ダイオード320,330についても同様であり、複数の発光ダイオード320の為の複数の信号線320a、ドライバ342、複数の共通線320b及びドライバ345が設けられ、複数の発光ダイオード330の為の複数の信号線330a、ドライバ343、複数の共通線330b及びドライバ346が設けられている。こうして、これら発光ダイオード310,320,340は、図31に示すように信号線310a,320a,330aと共通線310b,320b,330bに夫々接続されている。各組のドライバ341,344,342,245,343,346を夫々同期して制御するコントロールユニット340も設けられている。尚、各行の共通線310b,320b,330bを独立に設けずに、共通の1本の共通線で構成してもよい。

次に、発光ダイオード310,320,330の構造と製造方法について説明する。

最初に、図31に示すように、例えば直径1.5mmの球状結晶311を、前記球状結晶製造装置101を用いて製作する。この球状結晶311は、不純物としてのSiを添加したn型GaAs半導体からなり、後述のように発生する赤外線のパーク波長が940～980nmとなるようにSiの添加量が設

定される。

次に、球状結晶311の全表面にSi₃N₄の被膜312(膜厚約0.1μm)をCVD法により形成し、図32に示すように、球状結晶311の上半部の被膜312をフォトエッチングにて除去する。次に、その球状結晶311の上半部の表面に、Znのp型不純物を熱拡散させることによりp型拡散層313を形成し、pn接合314を形成する。前記p型拡散層313の表面の不純物濃度は $2 \sim 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とする。その後、球状結晶311の下半部のSi₃N₄の被膜312を除去する。

次に、図33に示すように、実施形態1で説明したのと同様にして、球状結晶311のp型拡散層313の頂部にZnを1%添加したAuの陽極315(膜厚約1μm)を形成するとともに、球状結晶311の下端部に、GeとNiを少量添加したAuの陰極316(膜厚約1μm)を形成する。図33の球状結晶311において、陽極315から陰極316に約1.4Vの電圧を印加すると、pn接合314からピーク波長が940～980nmの赤外光が発生する。

次に、図34に示すように、球状結晶311の全表面のうち、電極315,316以外の部分に、赤外光を可視光に変換する為の蛍光体被膜317(膜厚約1～10μm)を形成する。この蛍光体被膜317を形成する場合、シリコン樹脂又はエポキシ樹脂中に後述の蛍光体の微粉末を混合したものを塗布してから熱硬化させて形成する。赤色光を発生する発光ダイオード310においては前記蛍光体として、Y_{0.74}Yb_{0.25}Er_{0.01}OC1を適用する。緑色光を発生する発光ダイオード320においては前記蛍光体として、Y_{0.84}Yb_{0.15}Er_{0.01}F₃を適用する。青色光を発生する発光ダイオード330においては前記蛍光体として、Y_{0.65}Yb_{0.35}Tm_{0.001}F₃を適用する。前記蛍光体被膜317以外、発光ダイオード310,320,330の構造が同じ構造であるので、量産する場合に製作上有利である。

前記陽極315から陰極316に約1.4Vの電圧が印加されると、GaAsのpn接合314から波長940～980nmの赤外光が発生し、球状結晶311の表面の蛍光体被膜317中の蛍光体はその赤外光を吸収すると蛍光体が励起され、赤外光が蛍光体の種類に応じた波長の可視光に変換されて球状結晶311の外部へ出力される。こうして、発光ダイオード310からは赤色光が発生し、発光ダイオード320からは緑色光が発生し、発光ダイオード330からは青色光が発生する。但し、発光ダイオード310,320,330の直径は前記の直径(1.5mm)に限定されるものではなく、任意の大きさに設定できるが、小さ過ぎる場合には、取扱いが面倒になるし、大き過ぎると球状結晶の製作が難しくなるので、200μm～3.0mm程度の所望の大きさにすることが望ましい。

次に、ディスプレイパネル300の構造のうち、発光ダイオード310,320,330以外の構造について説明する。図35に示すように、ディスプレイパネル300は、ベース基板347と中間基板348と表面基板349とを有する。前記ベース基板347は、厚さ約1.0mmの透明なガラス基板350と、

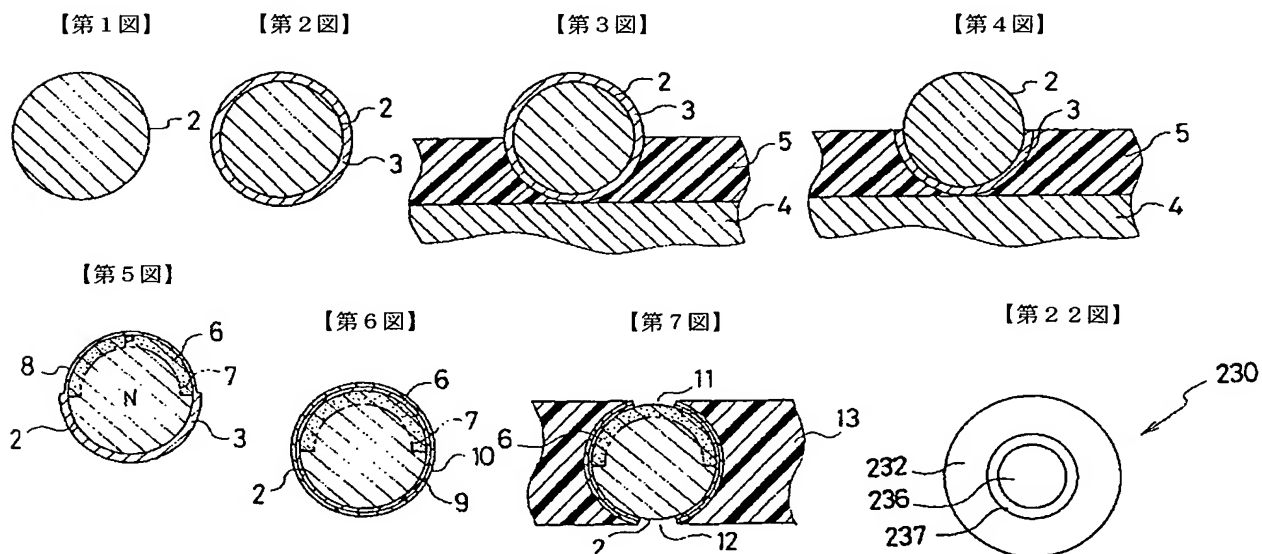
ガラス基板350の表面のAu被膜製の信号線310a, 320a, 330aと、ガラス基板350の裏面のNiからなる反射被膜351とを含む。前記信号線310a, 320a, 330aは、Au被膜の蒸着、マスキング、エッチング等の方法により形成される。反射被膜351は蒸着により形成される。このベース基板347は予め製作して準備される。

前記中間基板348は、厚さ約1.5mmの例えば、シリコン樹脂等の合成樹脂基板352と、この合成樹脂基板352に複数行複数列に形成された円筒穴353と、各円筒穴353の内周面に形成されたNiの反射被膜354とを含む。最初、合成樹脂基板352に打抜き加工、レーザ光による穴開け加工、又はエッチング処理にて複数行複数列の円筒穴353が形成され、次に全部の円筒穴353の内周面に反射被膜354が蒸着にて形成される。この中間基板348は予め製作して準備される。前記表面基板349は、厚さ約1.0mmの透明なガラス基板355と、ガラス基板355の裏面のAu被膜製の共通線310b, 320b, 330bとを含む。前記共通線310b, 320b, 330bは、Au被膜の蒸着、マスキング、エッチング等の方法により形成される。表面基板349は予め製作して準備される。

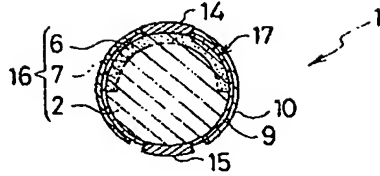
ディスプレイパネル300を組み立てる場合、ベース基板347の上に中間基板348を位置決めして耐熱性の接着剤にて接着し、次に、複数行複数列の円筒穴353の各々に、対応する発光ダイオード（発光ダイオード310, 320, 330の何れか1つ）を組み込み、次に中間基板348の上に表面基板349を位置決めして耐熱性の接着剤にて接着し、最後に全体を加熱して各陽極315を対応する信号線310a, 320a, 330aに夫々接合し、各陰極316を対応する共通線310b, 320b, 330bに夫々接合する。以上説明したディスプレイパネル300は、テレビジョン、パーソナルコンピュータやワードプロセッサのディスプレイ、小型の種々の用途に液晶ディスプレイや発光ダイオードディスプレ

イの代わりのディスプレイ、大型のテレビジョンやディスプレイやモニター等の種々の用途に適用することができる。そして、ディスプレイパネルの用途に応じて、発光ダイオード310, 320, 330の直径、発光特性、複数行複数列の行数及び列数等が適宜設定される。尚、前記のディスプレイパネルはフルカラーのディスプレイを例にして説明したが、1種類の発光ダイオードを組み込んだ単色のディスプレイに構成してもよく、2種類の発光ダイオードを組み込んだディスプレイに構成してもよい。

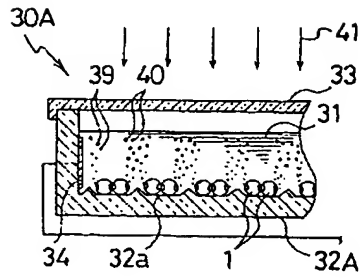
このディスプレイパネル300は、その全体の厚さが発光ダイオード310, 320, 330の直径の約2〜3倍程度のパネル状のディスプレイであり、コンパクトで軽量なものである。このディスプレイパネル300に組み込む発光ダイオード310, 320, 330を予め検査して不良品を除去しておくことができるので、また、ベース基板347の信号線310a, 320a, 330aと表面基板349の共通線310b, 320b, 330bについても予め検査して不良品を除去しておくことができるので、信頼性に優れたディスプレイパネル300を組み立てることができる。3種類の発光ダイオード310, 320, 330を共通の駆動電圧（約1.4V）で駆動することができるので、各3本の共通線310b, 320b, 330bを1本の共通線で構成することもでき、駆動制御系の構成を簡単化することができる。しかも、粒状の球状の発光ダイオード310, 320, 330を比較的安価に量産することもできるから、ディスプレイパネル300を比較的安価に製作することができる。また、ディスプレイパネル300に必要な解像度に応じて発光ダイオード310, 320, 330の大きさを適宜設定できるため、設計の自由度も高く、用途に適したディスプレイパネルを製作することができる。但し、前記ディスプレイパネル300の図30に示す構造は一例に過ぎず、種々の設計変更を施すことが可能である。



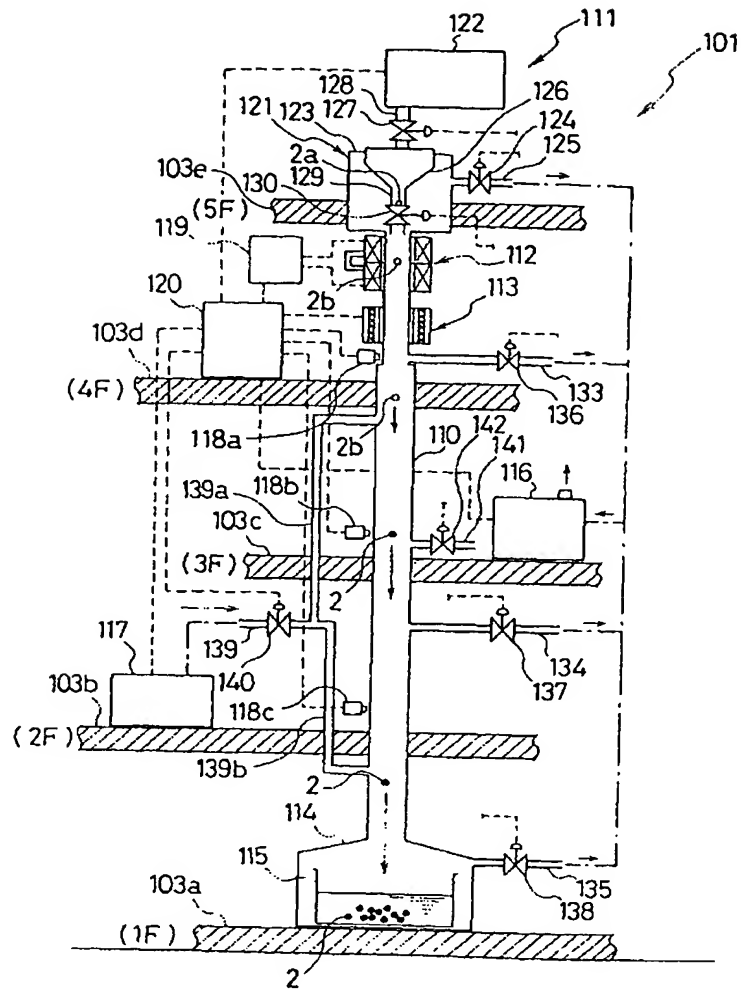
【第8図】



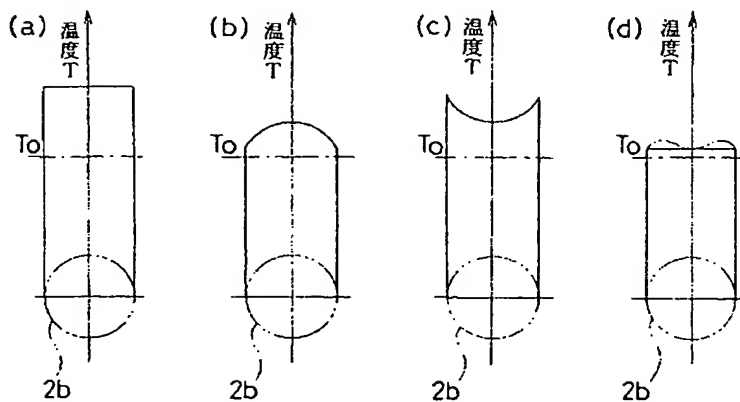
【第16図】



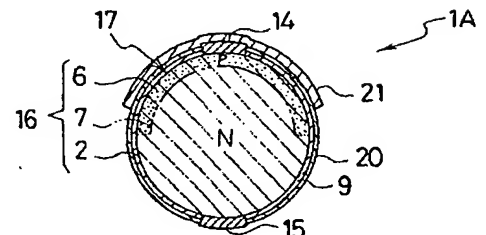
【第9図】



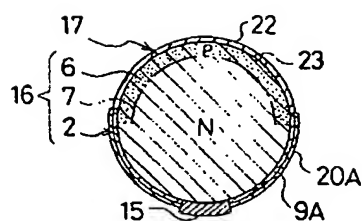
【第10図】



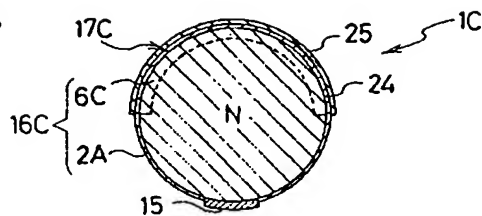
【第11図】



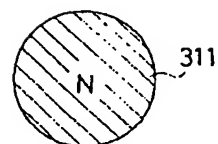
【第12図】



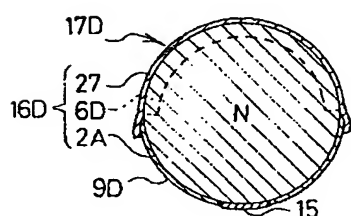
【第13図】



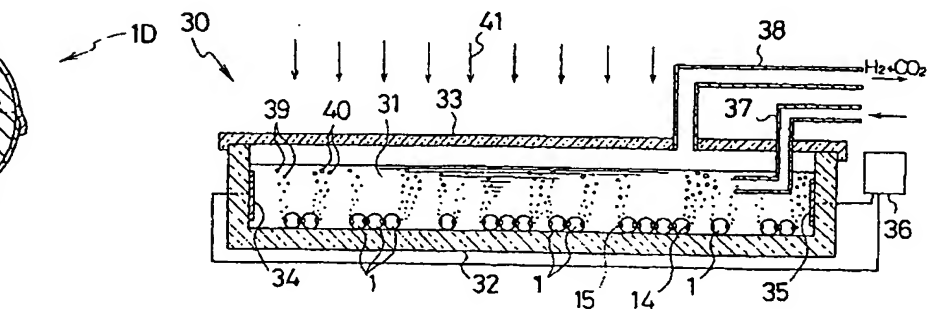
【第31図】



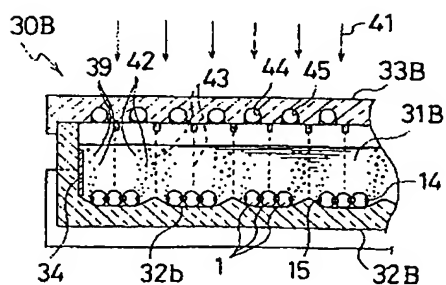
【第14図】



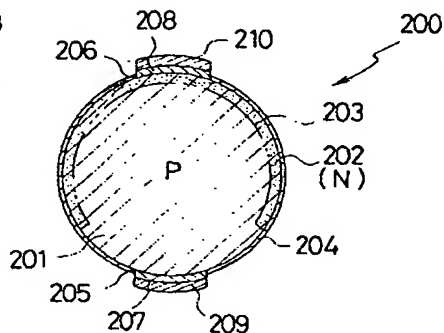
【第15図】



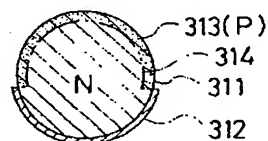
【第17図】



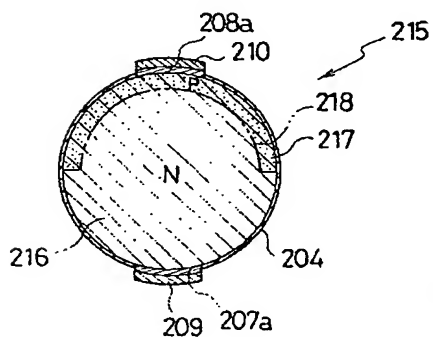
【第18図】



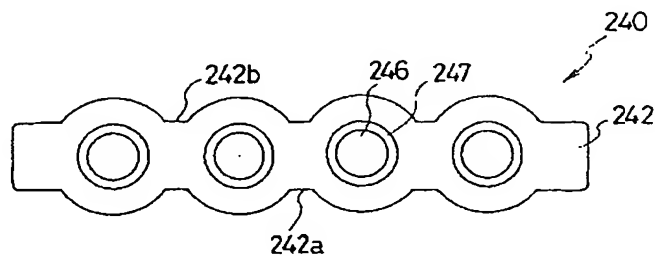
【第32図】



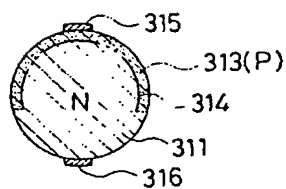
【第19図】



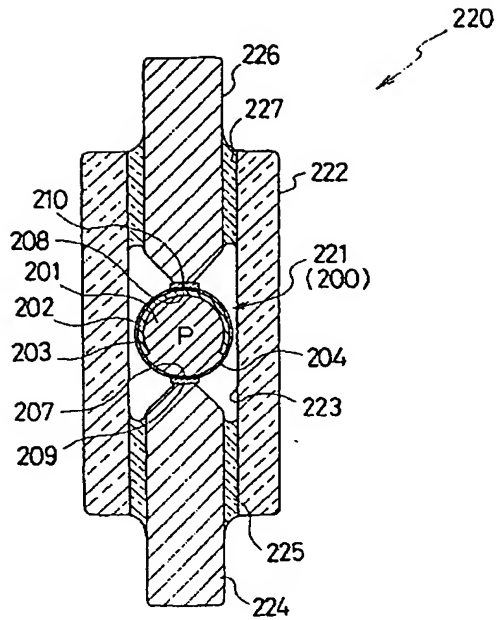
【第25図】



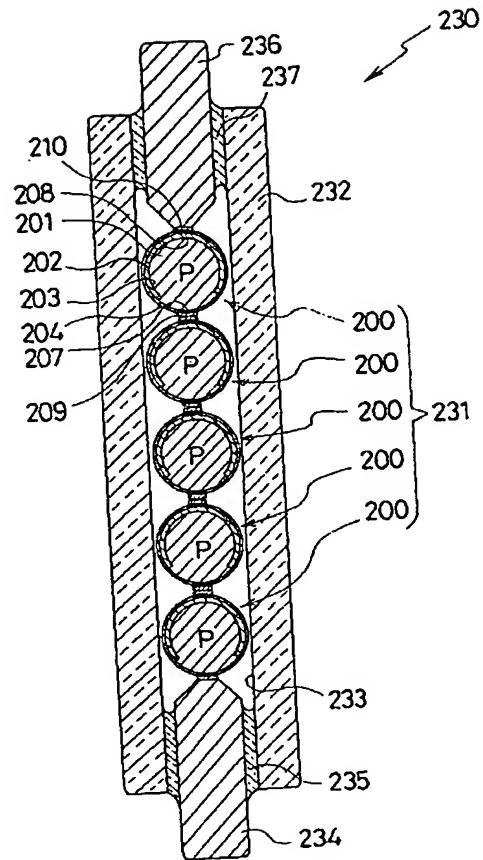
【第33図】



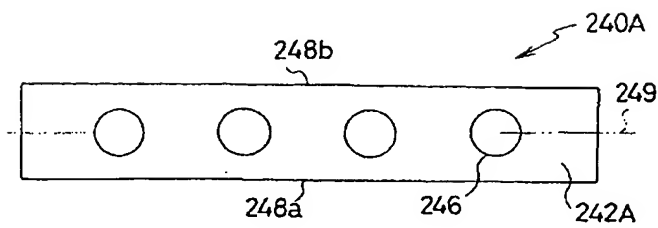
【第20図】



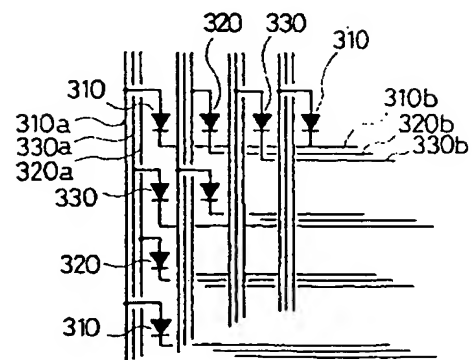
【第21図】



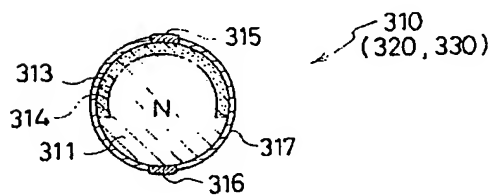
【第27図】



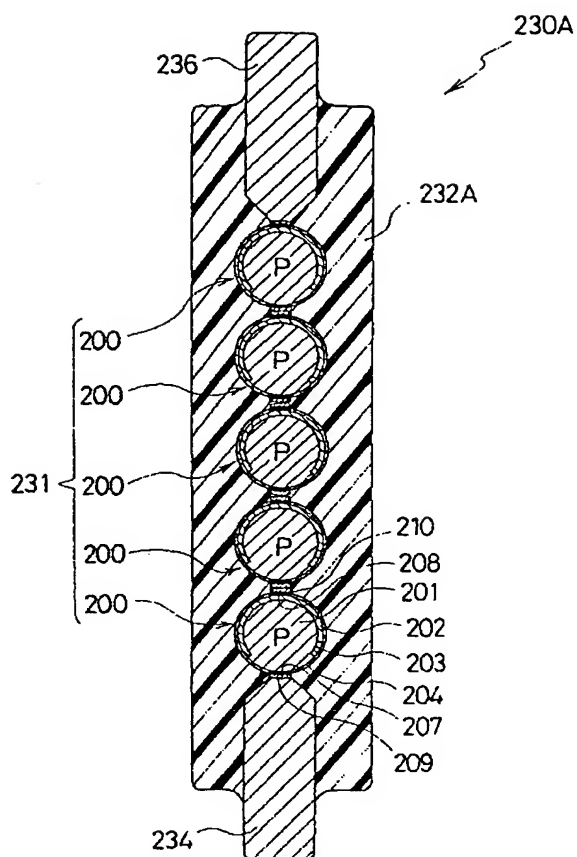
【第30図】



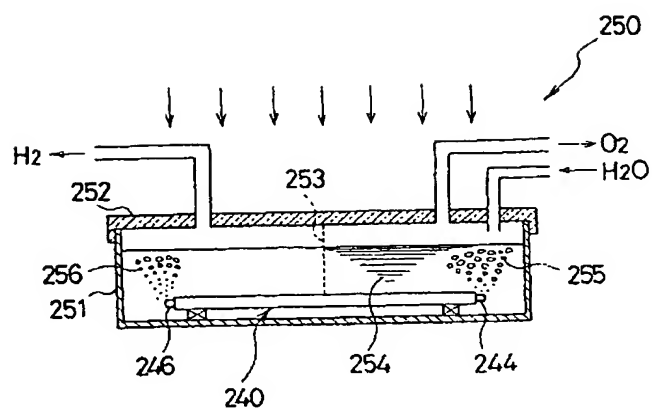
【第34図】



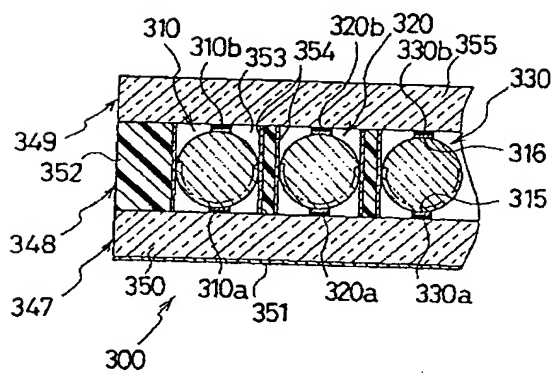
【第23図】



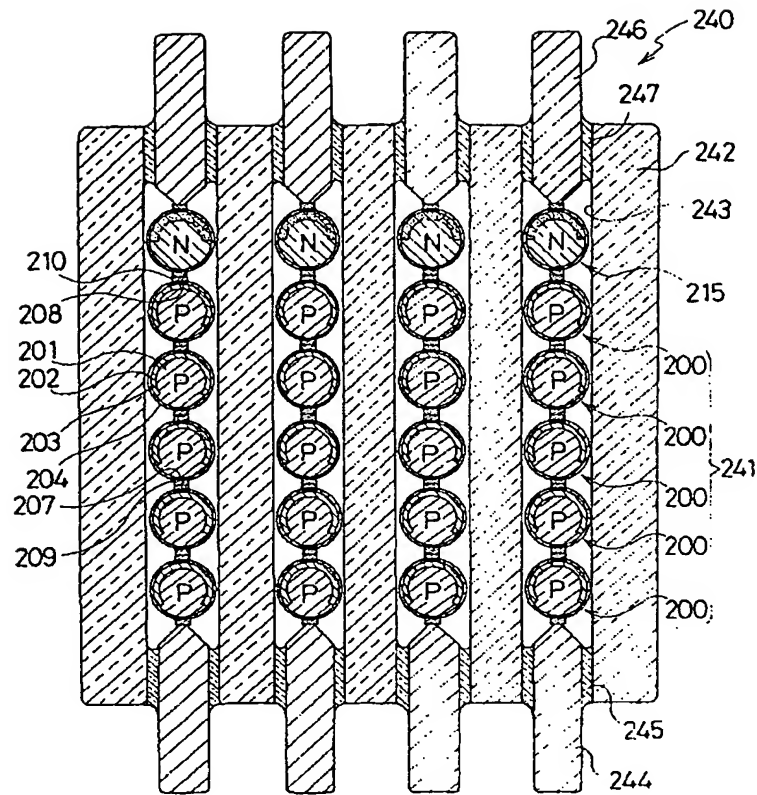
【第28図】



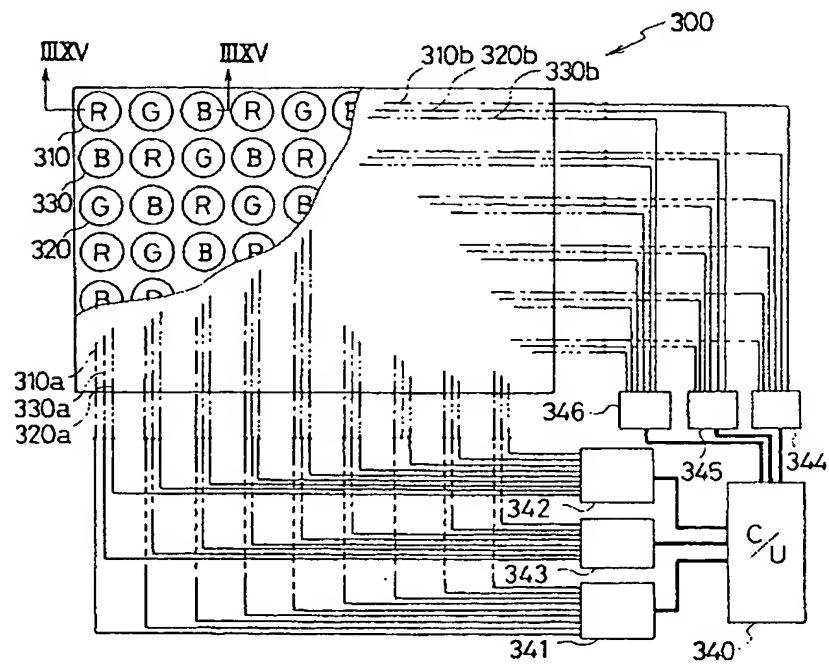
【第35図】



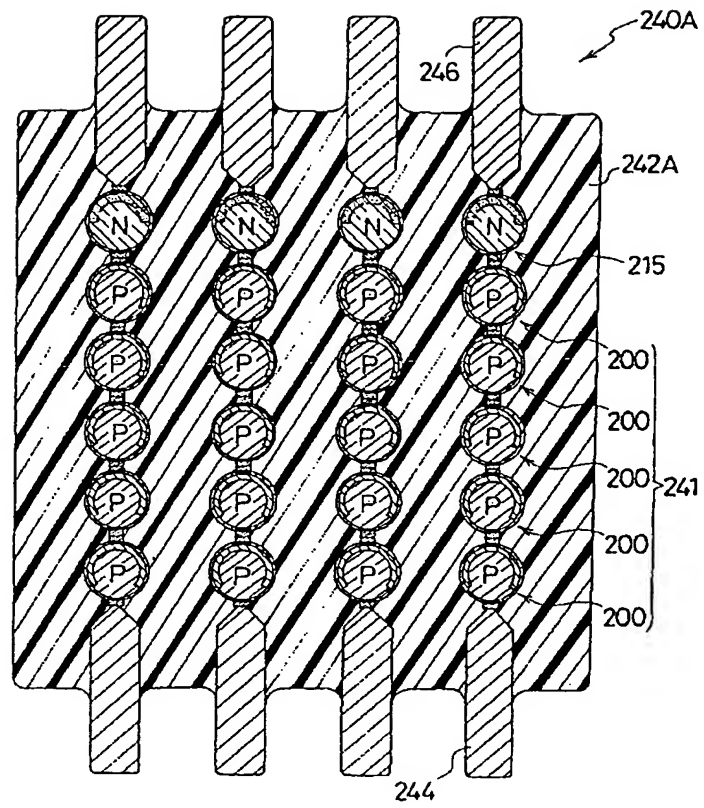
【第 2 4 図】



【第 2 9 図】



【第 2 6 図】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭53-121493 (J P, A)
特開 昭62-48928 (J P, A)
特開 平5-36997 (J P, A)
特開 平9-162434 (J P, A)
特開 昭52-17229 (J P, A)
特開 昭50-124586 (J P, A)
特開 昭61-121179 (J P, A)
特開 昭61-220482 (J P, A)
特開 平8-125210 (J P, A)
特開 平6-302853 (J P, A)
特開 昭50-137488 (J P, A)
特開 平3-29685 (J P, A)
特開 平5-53511 (J P, A)
特開 平8-64860 (J P, A)
特開 昭52-44587 (J P, A)
特開 昭49-46398 (J P, A)
実開 昭60-41063 (J P, U)
実開 昭53-43885 (J P, U)
実開 平3-8455 (J P, U)
米国特許5498576 (U S, A)
米国特許5469020 (U S, A)
米国特許4358782 (U S, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁷, D B名)

H01L 31/04
H01L 31/10
H01L 33/00
C25B 11/00
G09F 9/33

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.